



FELICIANO JOSÉ RICARDO CANGUE

**PERMEABILIDADE DO CARBONO EM REVESTIMENTOS DE
NÍQUEL REFORÇADOS POR INTERMETÁLICOS**

Tese apresentada ao Curso de pós-graduação em Engenharia - PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Orientadora:

Prof. Dra. Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira

Co-Orientador:

Prof. Dr. Ramón Sigifredo C. Paredes

CURITIBA
2007

FELICIANO JOSÉ RICARDO CANGUE

**PERMEABILIDADE DO CARBONO EM REVESTIMENTOS DE
NÍQUEL REFORÇADOS POR INTERMETÁLICOS**

Tese apresentada ao Curso de
pós-graduação em Engenharia - PIPE, Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Orientadora:
Prof. Dra. Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira

Co-Orientador:
Prof. Dr. Ramón Sigifredo C. Paredes

CURITIBA
2007

Cangue, Feliciano José Ricardo

Permeabilidade do carbono em revestimentos de níquel reforçados
por intermetálicos / Feliciano José Ricardo Cangue. – Curitiba, 2007.
167 f. : il., tabs, grafs.

Orientador: Profa. Dra. Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo C. Paredes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui Bibliografia.

1. Metais – Erosão. 2. Metais – Revestimentos. 3. Plasma de alta
temperatura. 4. Carburização. I. D'Oliveira, Ana Sofia C. Monteiro.
II. Título. III Universidade Federal do Paraná.

CDD 620.1064



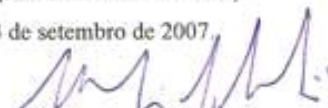
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

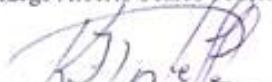
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos três dias do mês de setembro de 2007, no auditório do PGMEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Jorge Alberto Soares Tenório (USP), Cláudio Geraldo Schon (USP), Kleber Franke Portella (Lactec) Haroldo de Araújo Ponte (UFPR) e Ana Sofia C.M. d'Oliveira (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Feliciano José Ricardo Cangue** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **"Permeabilidade do carbono em revestimentos de níquel reforçados por intermetálicos"**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 03 de setembro de 2007.


Prof.Dr. Jorge Alberto Soares Tenório


Prof.Dr. Cláudio Geraldo Schon


Prof.Dr. Kleber Franke Portella


Prof.Dr. Haroldo de Araújo Ponte


Prof.Dra. Ana Sofia C.M. d'Oliveira

DEDICATÓRIA

*Dedico, de coração,
à Sara Cristina Cangüe, minha filha,
e à memória de meu pai, Ricardo Cangüe,
que descansou durante o desenvolvimento deste
trabalho, mas deixou dados de vida satisfatórios
para que a minha filha possa prender
valores de seus parâmetros
particulares*

AGRADECIMENTOS

O encerramento de um trabalho, conseguido com engenho e arte, é propício para reflexões sobre o longo caminho percorrido e o que nele aprendemos. Além disso, traz também uma emoção que dificilmente pode ser descrita, pois o sentimento que aflora nosso ser é um misto de liberdade, realização, expectativa, alegria e gratidão. Principalmente este último nos faz rememorar dos momentos pelos quais contamos com o apoio de amigos que, acompanhando mais de perto a nossa jornada, ofereceram-nos palavras de conforto e carinho, encorajando-nos rumo ao nosso objetivo.

Orgulho-me em afirmar que este foi um trabalho de pesquisa eminentemente cooperativo. Tenho consciência de que não se conseguem avanços significativos em quaisquer áreas da ciência se cada um de nós tomar para si a responsabilidade única sobre todos os processos envolvidos em uma pesquisa.

Assim, após algum tempo de trabalho, surge, naturalmente, o sentimento de imensa gratidão pública para com aqueles com quem dividimos tantas tarefas que ficaram ocultas. A lista talvez seja interminável, pelo menos na minha cabeça, pois, de uma forma ou de outra, muitos vieram em meu auxílio. Ao mesmo tempo fica a esperança de que aqueles que tanto nos ajudaram, pela magnanimidade que sempre apresentaram, saberão entender um simples “muito obrigado” mesmo que seus nomes não sejam citados ao longo dos agradecimentos.

► Começo por agradecer a Professora Doutora Ana Sofia Clímaco Monteiro D’Oliveira, dedicada orientadora, pelo espírito crítico, exemplo de vida produtiva na busca do saber, sobretudo, por ter fraternalmente dividido seus saberes com os quais reafirmei a minha convicção na busca e construção de uma sociedade fraterna e igualitária. Além disso, pelo incentivo recebido, conselhos certos nas horas certas, pela paciência, pelo absoluto respeito à minha individualidade e por abrir as portas desta casa e me acolher na sua equipe de trabalho nestes anos de aprendizado, com quem aprendi muitas lições que mais importam serem aprendidas e que não estão registradas neste trabalho.

▶ Ao Professor Doutor Ramón Sigifredo Cortes Paredes, Co-orientador, pela amizade, pela leitura integral e rigor na análise dos textos que lhe foram entregues, pelas críticas oportunas, pelas valiosas sugestões e apoio manifestado durante o desenvolvimento do trabalho, bem como pela disponibilidade dos recursos materiais, especialmente pelo pó de alumínio.

▶ Agradeço cordialmente aos membros da banca examinadora, o Professor Doutor Jorge Alberto Soares Tenório (USP), Professor Doutor Cláudio Geraldo Schon (USP), Professor Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), O Doutor Kleber Franke Portella (LACTEC), que me honram ao aceitar em participar da banca de avaliação final deste trabalho, conferindo-lhe prestígio e credibilidade científica em função dos seus amplos conhecimentos sobre o assunto, e pelas inestimáveis contribuições.

▶ À Universidade Federal do Paraná, a universidade brasileira mais antiga, e ao programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE) pela valiosa oportunidade que me foi dada de capacitação profissional.

▶ À professora Dra. Maria Benigna Martinelli, Pró-Reitora de Pesquisa Pós-Graduação pelo apoio material. Aos Professores Dr. Fernando Wypych e Dr. Oscar Felipe von Meien, coordenadores do PIPE, pela dedicação aos alunos.

▶ À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade de desenvolver este projeto e pelo apoio financeiro prestado, os quais tornaram possível a realização desta pesquisa.

▶ Ao Dr. Tito Luiz Silveira e ao MsC. Tito Fernando Silveira pela discussão e pelo envio do CD dos anais do I CarbuCout, sugestões e amizade. Ao Engenheiro Edson Souza, da Petrobrás, pelas discussões. Registro aqui a minha gratidão ao professor Dr. Papa Matar Ndiaye pela minuciosa leitura e pelas críticas. Aos professores Celso Luiz Buiar, Antônio Carlos Novais e Sileide France Salvador Escola Técnica da Universidade Federal do Paraná, pelo incentivo.

▶ Ao Msc. Sérgio Henke, do Lactec (Instituto de Tecnologia para o desenvolvimento) em cujas dependências foi realizada a caracterização microestrutural pelo MEV, pela colaboração. Ao Professor Dr. Sílvio Brunatto, pela

utilização inicial do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma para homogeneização de pós e pela amizade. Ao Professor Dr. José Viriato Coelho Vargas, pela utilização da sala PG14. Ao professor Dr. Paulo Okimoto, do Laboratório Aplicado de Tecnologia e Soldagem (LATS) pela soldagem das caixas de carburização, pelas críticas. Ao professor Dr. Sandro Amico, pela sempre pronta colaboração. Ao Professor Dr. José Manoel dos Reis Neto, pela utilização do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (Lamir) para a caracterização inicial das microestruturas, pelo microscópio ótico.

► Ao Professor Dr. Wido Schereiner e ao Msc. João Jorge Klein pela utilização do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) para ensaio de XPS. Ao Professor Dr. Irineu Mazarro pela utilização do Laboratório de óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI).

► Às funcionárias Elizete e Cida pela ajuda constante e pelo convívio com todos aqueles que comigo ingressaram no Doutorado. Ao Sr. Lucas das Oficinas Mecânicas, Noraney, Preta, Diva pela colaboração e amizade.

► Às bibliotecárias do Setor Tecnológico Eliane Maria Stroparo, Maria de Lourdes, Milena de Nair da Silva pela colaboração.

► A todos os meus amigos da UFPR e colegas, Danielle Bond, Daniela Bianchi, Ana Paula Vaz, Ângela Maria de Oliveira, Valcineide, Anderson Pukasiewicz, João Tigrinho, Carol, Paulo Ramos, Victor Vergara, Adriano Scheid, Ricardo Luis Cardoso dos Santos, Hélio Padilha, Adeildo Vieira, Jocelí, Carolina, Jonas, Silvério, Chiquito, Jéssica, Teolí, Jefferson, Lauber, Baú, Andrei Voloschem, Ivono, “Tio Xico” e Lidice Oro, Adenomar, Edson Takano pela generosidade, simpatia, pela troca de conhecimento e experiências e pela amizade construída ao longo dos 4 anos, o que, sem dúvida, tornaram os meus dias trabalho bem mais agradáveis. Fui extremamente beneficiado pela sagacidade e inteligência desse grupo. À Verônica Alexandra Buss Almeida e Juliana Manica, sem elas as dificuldades seriam maiores.

► A todos desta bela cidade de Curitiba, mesmo sendo um peregrino, fui calorosamente recebido nos mais diversos meios.

► A você que vier dar continuidade a este trabalho. A ciência é uma corrida de revezamento. O bastão tem que ser passado adiante. Infelizmente o tempo esvaiu-se e os prazos são implacáveis.

► Aos meus pais, exemplos de dignidade e determinação, que sempre ofereceram o que tinham de melhor, a fim de permitir-nos avançar nos estudos. A eles devo toda a estrutura material e intelectual. Aos irmãos Joaquim, Maria Felicidade, Laura, Guida, Faustino e Ginha, alicerces e responsáveis por mais esta importante conquista na minha vida. Ao irmão/primo José Horácio pelo apoio. Aos meus sobrinhos, Joaquim, Anderson, Engrácia, Luiza, Miguel, Laura, Sandro, Selene, Neide, Manucho, Sandro pelo incentivo.

► À minha esposa Sandra com quem compartilhei angústias, dúvidas, pela paciência, compreensão e por ter suportado pacientemente as horas roubadas de seu convívio durante o tempo dedicado ao desenvolvimento desta pesquisa. À minha filha Sara Cristina, pelo carinho e ter suportado as minhas ausências nos finais de semana (e durante a semana também) em que estive estudando e mesmo em sua tenra idade soube compreender as ausências do pai e, ao mesmo tempo, foi companheira inestimável à mãe.

► Finalmente agradeço a Deus soberano, causa primeira de todas as coisas. Como o salmista bíblico, acrescento: “bendize ó minh’alma ao senhor e não te esqueça de nenhum só de seus benefícios” (Salmo 103.2).

EPÍGRAFE

“A maior necessidade do mundo é a dos homens – homens que se não comprem nem se vendam; homens que no seu íntimo sejam verdadeiros e honestos; homens que não temam chamar o erro pelo seu nome exato; homens, cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao pólo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que caiam os céus..”

Ellen White (1827-1915), in: Educação, p. 57

CRÉDITO DO LOCAL DA PESQUISA E AGÊNCIA DE FOMENTO

O presente trabalho de pesquisa foi desenvolvido nos Laboratórios de Engenharia de Superfícies (LaMaTS), Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba, desde janeiro de 2003 a setembro de 2007, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

This doctoral thesis presents results from the PhD-study carried out at the Laboratório de Engenharia de Superfícies (LaMaTS) (Surface Engineering Laboratory), Department of Mechanical Engineering, at the Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba, between January 2003 and September 2007. The financial support has been provided by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Relação de artigos originados deste trabalho:

1. CANGUE, F. J.R.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Influence of Al on the Carburization Resistence of Ni a Based Alloy Coating. In: International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2008.
2. CANGUE, F. J.R.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Effect of Al on the performance of Ni based PTA coating. In: International Thermal Spraying Conference 2008 (ITSC 2008), Netherlands, 2008.
3. CANGUE, Feliciano J, R.; D'OLIVEIRA, Ana Sofia C.M. *Desempenho contra a carburização do aço A335P5 e da liga à base de níquel reforçada por Intermetálicos*. in: IVII CoNEMI 2007, Curitiba, 3 à 5 de Outubro de 2007. **Anais...** VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica e Industrial. Curitiba, Associação Brasileira de Engenharia Mecânica / Federação Nacional de Engenharia Mecânica e Industrial, 2007.
4. CANGUE, Feliciano J, R.; D'OLIVEIRA, Ana Sofia C.M. Desenvolvimento de Revestimentos contra o fenômeno de carburização e erosão metálica para indústria petrolífera. in: II Fórum Internacional de Angolanistas, 07-09 de novembro de 2007. **Anais...** Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.
5. CANGUE, Feliciano J, R.; D'OLIVEIRA, Ana Sofia C.M. Comportamento de revestimentos reforçados por intermetálicos em ambientes carburizantes. in: 60º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2005. **Anais...** Belo Horizonte - ABM-INTERNACIONAL, 25-28 julho, 2005, V. CD, ROM, 2005.
6. CANGUE, Feliciano J, R.; D'OLIVEIRA, Ana Sofia C.M. Avaliação da permeabilidade do carbono de revestimentos à base de níquel depositados por PTA. in: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004. **Anais...** Porto Alegre, CBECIMAT, 28/11-02/12 de 2004, V. CD, ROM, 2004.
7. CANGUE, F. J. R.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Solicitação de patente junto ao INPI** sobre a invenção cujo título: Metodologia de desenvolvimento de revestimento à base de níquel reforçado por intermetálicos obtido pela técnica de deposição por Plasma com arco Transferido (PTA) que protege equipamentos expostos em atmosferas carburizantes contra o fenômeno de carburização e erosão metálica (2007). O número do protocolo: 015080001273.

RESUMO

A carburização e a erosão metálica (metal dusting) são problemas de deterioração de ligas metálicas quando expostas em meios contendo CO, CH₄, ou outros gases de hidrocarbonetos, a elevadas temperaturas. A carburização, geralmente, resulta na formação de carbonetos que levam à fragilização bem como à degradação das propriedades mecânicas. Este é um problema comum em unidades de conversão de frações de hidrocarbonetos saturados em olefinas na presença de vapor de gases (C_xH_y). Já a erosão metálica é a desintegração de metais e ligas metálicas em finas partículas metálicas e de carbono, carbonetos e óxidos que são arrastadas pelo fluxo de gás presente na pirólise (C_xH_y, C_xO_y, H₂O_(v) etc.) que ocorre em meios fortemente carburizante com alta atividade do carbono ($a_C > 1$). A carburização e a erosão metálica podem ser inibidas com a utilização de revestimentos que formam camadas protetoras de óxidos e/ou fases intermetálicas.

O presente trabalho teve por objetivos o desenvolvimento de um revestimento para proteção de componentes que operam em ambientes carburizantes. Especificamente, procurou-se a formação de camadas protetoras de óxidos e o desenvolvimento de intermetálicos Ni/Al. Para tanto, foi modificada uma liga da família Hastelloy C (Ni-Mo-Cr) pela adição de pós elementares de alumínio de que visou alterar o equilíbrio termodinâmico da liga permitindo o desenvolvimento de intermetálicos *in situ*. Os revestimentos foram depositados por Plasma com Arco Transferido (PTA) e submetidos ao processo de carburização em caixa com ativador (Na₂CO₃) a temperaturas entre 650 a 850°C por intervalos de tempo de 6 a 200 h. A avaliação dos revestimentos inclui a inspeção visual, a determinação de perfis da microdureza Vickers, avaliação dos efeitos sobre a microestrutura através da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X e XPS (ESCA).

Os resultados mostraram o desenvolvimento de revestimento à base de níquel reforçado por intermetálicos desenvolvidos *in situ*, isto é, durante a deposição, exibindo as seguintes propriedades: boa resistência à difusão do carbono, boa soldabilidade, permitindo processamento de depósito de elevada dureza, sem defeitos de soldagem, resistência às temperaturas de até 850°C.

Palavras-chaves: carburização • erosão metálica • PTA • ligas à base de níquel • revestimentos

RESUMEN

La carburización y la erosión metálica son problemas de aleaciones metálicas cuando expuestas en medios con la presencia de CO, CH₄, u otros gases con hidrocarburos, a elevadas temperaturas. La carburización, generalmente, resulta en la formación de carbonatos que lleven a la fragilidad así como, a la degradación de las propiedades mecánicas. Este es un problema común en unidades de conversión de fracciones de hidrocarburos saturados en oleofinas en la presencia de vapor de gases (C_xH_y). Ya la erosión metálica es la desintegración de metales y aleaciones metálicas en finas partículas metálicas y de carbono, carbonatos y óxidos, los cuales son arrastrados por el flujo de gas presente en la pirolisis (C_xH_y, C_xO_y, H₂O_(v) etc.) que ocurre en medios fuertemente carburizantes con alta actividad del carbono ($a_C > 1$). Los fenómenos de carburización y erosión metálica pueden ser inhibidos con la formación de filmes protectores de óxidos y/o fases intermetálicas.

El presente trabajo tiene por objetivo, el desenvolvimiento de un revestimiento para la protección de componentes que opera en ambientes carburizantes. Específicamente, buscase la formación de filmes protectores de óxidos y la formación de intermetálicos Ni/Al. Con esa finalidad, fue modificada una aleación de la familia Hastelloy C (Ni-Mo-Cr) por la adición de polvos elementares de aluminio objetivando alterar el equilibrio termodinámico de la aleación permitiendo la formación de intermetálicos in situ. Los revestimientos fueron depositados por plasma con Arco transferido (PTA) y sometidos a procesos de carburización en caja con activador (Na₂CO₃) en temperaturas entre 650 a 850 °C en intervalos de tiempo de 6 a 200h. La evaluación de los revestimientos incluye la inspección visual, la determinación de perfiles de la microdureza Vickers, evaluación de los efectos sobre la microestructura a través de microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayo X y XPS (ESCA).

Los resultados mostraron la formación de revestimientos a base de níquel reforzado por intermetálicos formados in situ, es decir, durante la deposición de la aleación, exhibiendo las siguientes propiedades: boa resistencia a difusión del carbono, buena soldabilidad, permitiendo el procesamiento de depósitos de elevada dureza, sin defectos de soldadura, resistencia a elevadas temperaturas de hasta 850°C.

Palabras claves: carburización • erosión metálica • PTA • aleaciones a base de níquel • revestimientos.

ABSTRACT

Carburization and metal dusting are deterioration mechanisms of metal alloys when exposed to environments containing CO, CH₄ or other hydrocarbon gases at high temperatures. Carburization usually results in internal hydrocarbon formation leading to weakening and degradation of mechanical properties. This is a common problem in conversion units of saturated hydrocarbon fractions into olefins in the presence of gas vapor (C_xH_y). Metal dusting is the disintegration of metals and metallic alloys into fine particles of metal, carbon and oxides that are carried in the gas flow present in the pyrolysis (C_xH_y, C_xO_y, H₂O_(v) etc.) occurring in aggressive carburizing environments with high carbon ($a_C > 1$) activity. Carburization and metal dusting can be inhibited by the use of coatings forming protection layers of oxide and/or intermetallic phases.

The present study aimed at developing a coating to protect parts operating in carburizing environments, that could exhibit a protective oxide layer and allow for the development of intermetallic Ni/Al. Therefore, an alloy of the Hastelloy C grade (Ni-Mo-Cr) was changed through the addition of Aluminum powders in order to alter the thermodynamic balance of the alloy, allowing the development of intermetallic compounds *in situ*. Coatings were deposited by Plasma Transferred Arc (PTA) and subject to pack carburization with an activator (Na₂CO₃) at temperatures of 650 and of 850°C for time intervals ranging from 6 to 200 hours. Coating characterization included visual inspection, Vickers microhardness profile, microstructure evaluation through optical microscopy, scanning electron microscopy, X-Ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS / ESCA).

Results showed the development of a Ni-based coating reinforced by intermetallic compounds developed *in situ* that is, during deposition, featuring the following properties: good resistance to carbon diffusion, good weldability, allowing the processing of a high hardness deposit with no welding defects, resistance to temperatures as high as 850°C. The observed performance was associated with the presence of a double oxide layer and of intermetallic phases.

Word Keys: carburization • Metal dusting • PTA • Ni-base alloys • coating

LISTAS DE FIGURAS

Figura	página
2.1 – Aspecto de uma liga carburizada com trincas transgranulares.	39
2.2 – Carburização interna da liga 800. zona externa com M_7C_3 e zona interna com precipitados de $M_{23}C_6$	41
2.3 – Coque de gasóleo pesado no tubo pré-aquecedor	42
2.4 – Desempenho esperado da liga a ser desenvolvida.....	43
2.5 – Esquema do gradiente da atividade do carbono	47
2.6 – Defeitos estruturais da camada protetora de óxido	49
2.7 – Aspectos de superfície de uma liga M-Cr-Al onde todos os componentes formam óxidos estáveis	50
2.8 – Espessura da camada de alumina	53
2.9 – Gráfico de estabilidade de diferentes tipos de óxidos	54
2.10 – Solubilidade e difusividade do carbono na liga Fe-Ni à 1000°C	55
2.11 – Diagrama de equilíbrio níquel-alumínio	57
2.12 – Micrografia de principais fases secundárias de uma liga à base de níquel.....	61
2.13 – Grau de carburização como função do teor do níquel.....	62
2.14 – Ilustração da difusão eqüidistante do carbono a partir de um defeito da camada de óxido que resulta na supersaturação da região hemisférica com carbono (adaptação	64
2.15 – Modelo de erosão metálica de uma liga à base de níquel envolvendo precipitados de carbonetos, óxidos e grafitas.	64
2.16 – Aspecto da erosão metálica, $a_c > 1$, do aço austenítico 15Cr-35Ni	64
2.17 – Modelo esquemático da erosão metálica sobre Cr_2O_3	66
2.18 – Processo de falha de uma estrutura a partir da existência de um defeito	67
2.19 – Representação esquemática dos mecanismos de em sobre aços de alta liga e ligas CrFeNi ..	69
2.20 – Representação esquemática do regimes de erosão metálica nos ferro	70
2.21 – Representação esquemática da erosão sobre o ferro	71
2.22 – A descrição do fenômeno de erosão metálica sobre o ferro e aços de baixa liga proposta por Szakálos (2004) (a-f) representa o aumento de tempo de exposição	73
2.23 – Esquema de processos fundamental de erosão do ferro (esquerda) e níquel (direita).....	74

2.24 – Concentração do carbono obtido com a composição de carburização à 900 °C.....	76
2.25 – Espectro típico de ligação carbono-carbono.	79
2.26 – Energias associadas às ligações de carbono em materiais	79
3.1 – Fluxograma descritivo da metodologia de análise empregada.....	84
3.2 – Aspecto do equipamento do PTA em funcionamento..	88
3.3 – Processo de etapa de oxidação..	90
3.4 – A caixa de aço utilizada no teste de carburização: a) antes, b) colocada a tampa e c) já vedada com argila refratária, d) representação esquemática da disposição dos CP.....	91
3.5 – Aspecto do forno utilizado para os testes de carburização. Imagem da caixa de carburização dentro da mufla....	92
3.6 – Microdurômetro utilizado instalado no LaMATS	96
3.7 – Aspecto do a) corpo de prova; b) perfil do CP e indentações do perfil de microdureza e c) perfil de microdureza.	97
3.8 – Esquema de distâncias de indentações utilizadas... ..	97
3.9 – Sequência da retirada de corpo de prova para determinação da camada carburizada. a) Cp como processado; b) depois da carburização c) corte transversal do cp e c) a superfície analisada....	98
3.10 – Microscópio ótico utilizado para revelar as microestruturas, instalado no lamats ..	99
3.11 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado para revelar as microestruturas, instalado no Lactec....	100
3.12 – Difrátômetro de raios-x utilizado instalado no laboratório de óptica de raios-x e instrumentação.....	100
3.13 – Aparelho de XPS utilizado, instalado no laboratório de superfícies e interfaces.....	101
4.1 – Perfil de microdureza dos revestimentos Ni-Mo-Cr ao na presença de grânulos de carvão vegetal; b) na presença de grânulos do carvão vegetal com ativador ...	103
4.2 – Aspecto visual dos revestimentos depositados	106
4.3 – As dimensões dos revestimentos como depositados. a) como depositado; b) NiMoCr +5Al; c) NiMoCr +15Al; d) NiMoCr+25Al; e) NiMoCr+30Al; f) NiMoCr+35Al;..	107
4.4 – Variação da dureza do aço A335 P5 em função das condições de ensaio de carburização..	109

4.5 – Perfil de microdureza da superliga à base de níquel, durante 6h a 650 °C e 850 °C: como depositado e tratado termicamente .	111
4.6 – Microestrutura da liga à base de níquel NiMoCr.	112
4.7 – Perfil de microdureza da superliga à base de níquel, durante 6h a 650 °C e 850 °C: a) carburizada na presença do carvão e b) na presença do ativador..	114
4.8 – Microestrutura da liga à base de Níquel NiMoCr a) como processada b) exposta termicamente e, b) exposta à temperatura de 650°C por 6 horas e, c) carburizada a 650 °C , por 6 h, na presença do ativador (ataque rápido).....	115
4.9 – Difratoograma do revestimento original a) como depositado b) exposto à temperatura de 850 ° C) carburizado á temperatura de 850 °C com ativador) d) a superposição das anteriores..	116
4.10 – Espectro EDS de raios-X de revestimentos de NiMoCr.	118
4.11 – Microestruturas observadas no MEV; a) da liga original domo processada; b) a liga original exposta à temperatura de 650°C; c) a liga original exposta à temperatura de 850 °C; d) b) a liga original carburizada à 850 °C....	119
4.12 – Microestrutura do revestimento Ni-Mo-Cr Carburizada na presença do carvão ativador a 850 °C.....	120
4.13 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de alumínio..	121
4.14 – Microestruturas do revestimento de liga de níquel a) como processada; b) modificada com adição de 5%Al, em peso c) modificada com adição de 15%Al, em peso d) modificada com adição de 25%Al, em peso; e) modificada com adição de 30%Al, em peso; f) modificada com adição de 35%Al, em peso..	123
4.15 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 5%alumínio a) exposição à temperatura e carburização de 650 °C e b) exposição à temperatura e carburização à de 850 °C ..	124
4.16 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 15%alumínio. a) exposição à temperatura e carburização de 650 °C e b) exposição à temperatura e carburização à de 850 °C ..	126
4.17 – Difratoograma do revestimento modificado com adição de 15%Al a) como depositado b) exposto à temperatura de 850 °C c) carburizado à temperatura de 850 °C com ativador) d) a superposição das anteriores.	127
4.18 – Microestruturas observadas no MEV; a) da liga modificada com adição de 15%Al; b) revestimento modificado com adição de 15%Al carburizada à 850 °C ..	129
4.19 – Perfil de microdureza da superliga à base de níquel a) exposta à temperaturas à 650 °C e 850 °C durante 6 horas b) carburizada na presença do carvão vegetal com ativador ..	130

4.20 – Perfil de microdureza da região interna da amostra Ni-Mo-Cr-25AT..	131
4.21 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 30% alumínio...	133
4.22 – Difratoograma do revestimento modificado pela adição de 15%Al a) como depositado; b) exposto à temperatura de 850 °C e c) carburizado à 850 °C	134
4.23 – Microestruturas observadas no MEV; a) do revestimento modificado com adição de 30%Al original como processada; b) do revestimento modificado com adição de 30%Al e carburizada à 850 °C	136
4.24 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 35%alumínio...	138
4.25 – Revestimento modificado com adição de 35%Al, a) como processada b) exposição à temperatura de 650 °C c) carburização à 650 °C d) carburizada à 850 °C	139
4.26 – Microestruturas observadas no MEV; a) do revestimento modificado com adição de 35%Al original como processada; b) do revestimento modificado com adição de 35%Al e carburizada à 850 °C	139
4.27 – Comportamento dos diferentes revestimentos em função da temperatura de carburização em ambiente agressivo	141
4.28 – Difratoograma do revestimento original como depositado e a modificada com adição de 5% Al, 25%Al e 30%Al	142
4.29 – Aspecto dos corpos de prova a) como depositado; b) após a oxidação(no detalhe a presença da carepa) c) CP carburizado d) carburização dos cp modificados com adição de 25al (no detalhe, não adere o coque produzido nos ensaios com presença de carburizante).....	143
4.30 – Espectro EDS de revestimentos, a) revestimento original (Ni- Mo-Cr) b) revestimento (Ni-Mo-Cr) +25Al	145
4.31 – Difratoograma do revestimento original como depositado e a modificada com adição de 5% Al, 25%Al e 30%Al	146
4.32 – Microestruturas obtidas no MEV, a) NiMoCr +25Al b) NiMoCr +25Al AT 650 °C; c) NiMoCr +25Al AT.....	147
4.33 – Perfil de microdureza da superliga modificada com adição 25 Al, a 650 ° C por até 200h	149
4.34 – Estabilidade do revestimento processado com superliga de ni modificada com adição 25 Al avaliando a dureza média como uma função de tempo	149
4.35 – fotografias obtidas no mev a) NiMoCr +25Al; b) NiMoCr +25al TT 650 °C c) NiMoCr +25Al AT 650 °C 96h ; d) NiMoCr +25Al AT 650 °C 200h	150
4.36 – Espectro de XPS de: a) um revestimento modificado com adição de 25%Al e b) uma revestimento original.	152

4.37 – Espectro do revestimento original original (NiMoCr) a) como recebido e, b) carburizado à 850°C, em 6 horas (NiMoCr AT 850 °C)	153
4.38 – Espectro do revestimento a) da liga modificada com adição de 25Al (NiMoCr 25Al) e b) e da NiMoCr 25Al AT 850 °C.	155

LISTA DE TABELAS

Tabela	página
II.1 – VARIAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DOS CARBONETOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	40
II.2 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS FASES SECUNDÁRIAS PRESENTES NAS LIGAS À BASE DE NÍQUEL	61
II.3 – TIPOS DE MECANISMOS QUE OPERAM SOBRE CERTAS LIGAS CONFORME SZAKÁLOS	68
III.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA COMERCIAL À BASE DE NÍQUEL	85
III.2 – COMPOSIÇÕES QUÍMICA DA LIGA COMERCIAL À BASE DE NÍQUEL MODIFICADA	86
III.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUBSTRATO	86
III.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇO PARA O TESTE DE ENSAIO CARBURIZAÇÃO	86
III.5 – PARÂMETROS EMPREGADOS NO PROCESSO PTA	88
III.6 – CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	89
III.7 – CONDIÇÃO DE ENSAIOS DOS REVESTIMENTOS À BASE DE NÍQUEL	94
III.8 – CONDIÇÕES DE CARBURIZAÇÃO AVALIANDO OS CICLOS TÉRMICOS DA LIGA Ni-Cr-Mo + 25%AL	94
III.9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NO ENSAIO DE XPS	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a_c – Atividade do carbono
- AISI – *American Iron and steel Institute*
- AT – Ensaio realizado na presença do ativador
- C – Carbono
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC – Estrutura cúbica de face centrada
- CP – Corpo de prova
- EDS – *Energy dispersive scattering*
- EM – Erosão metálica
- ESCA – Electron spectroscopy for chemical analysis
- EUA – Estados Unidos da América
- h – hora
- HC – Hidrocarbonetos (C_xH_y)
- H_v – Dureza *Vickers*
- LaMaTS – Laboratório integrado de materiais e tratamentos superficiais
- Me – Liga metálica
- MEV – Microscópio eletrônico de varredura
- MO – Microscópio ótico
- PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos
- PTA – *Plasma Transferred Arc* – plasma com arco transferido
- R – Constante dos gases perfeitos = 8,314 J/(mol.K) ou 1,987 cal/mol.K
- Rpm – Rotações por minutos
- T – Temperatura, (K. ou °C)
- TIG – *Tungsten inert gás* - soldagem a arco com eletrodo de Tungstênio
- TT – Corpo de prova exposto à temperatura
- UFPR – Universidade Federal do Paraná
- XPS – x-ray photoelectron spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

α – ferrita

γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ fase ordenada coerente com matriz

μ – fase mü, tipo Co_7W_6 , $(\text{Fe}, \text{Co})_7(\text{Mo}, \text{W})_6$

δ – fase delta, tipo Ni_3Nb ortorrômbico, composto intermetálico

η – fase eta, hexagonal ordenada tipo Ni_3Ti ;

σ – fase sigma, FeCr , FeCrMo , CrFeMoNi , CrCo , CrNiMo

ξ – profundidade da zona carburizada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA	25
1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA	25
1.2 – O PROBLEMA	30
1.3 – OBJETIVOS DO ESTUDO	31
1.4 – HIPÓTESE	32
1.5 – METODOLOGIA.....	34
1.6 – JUSTIFICATIVA DA PROPOSTA DE PESQUISA.....	35
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	38
2.1 – CARBURIZAÇÃO	38
2.1.1 – Características gerais	39
2.1.2 – Cinética de carburização.....	44
2.1.3 – Atividade do carbono	45
2.1.4 – Mecanismos carburização	47
2.1.5 – Camadas protetoras.....	49
2.1.6 – Camada de Al_2O_3 e a carburização	51
2.1.7 – Permeabilidade do carbono na matriz do metal.....	55
2.1.8 – Carburização e intermetálicos.....	56
2.1.9 – Intermetálicos Ni_3Al	58
2.1.10 – Intermetálicos NiAl	58
2.2 – LIGAS À BASE DE NÍQUEL E A CARBURIZAÇÃO	59
2.2.1 – Principais propriedades de ligas à base de níquel.....	59
2.2.2 – Composição química e microestruturas das superligas	60
2.3 – EROÇÃO METÁLICA	63
2.3.1 – Características gerais	63
2.3.2 – Mecanismo de deterioração por erosão metálica	67
2.3.3 – Erosão metálica no ferro, níquel e cobaltos puros	70

2.2.4 – Ligas de níquel e a erosão metálica	73
2.4 – ANÁLISE LABORATORIAL DE CARBURIZAÇÃO	75
2.4.1 – Formas mais difundidas	75
2.4.2 – Caracterização da camada carburizada.....	78
2.4.3 – Processamento por PTA e a carburização.....	80
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ..	83
3.1 – INTRODUÇÃO	83
3.2 – MATERIAIS	85
3.2.1 – Materiais	85
3.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	87
3.3.1 – Mistura de pós	87
3.3.2 – Depósito por PTA.....	87
3.3.3 – Identificação das amostras	89
3.3.4 – C.P. para ensaio de carburização e exposição à temperatura.....	89
3.3.5 – Etapa de oxidação	89
3.3.6 – Ensaio de carburização por via sólida.....	90
3.3.7 – Identificação das condições de teste	93
3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	95
3.4.1 – Aspecto visual	95
3.4.2 – Microdureza	95
3.4.3 – Microestrutura	99
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
4.1 – DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA TESTES DE CARBURIZAÇÃO	105
4.2 – INSPEÇÃO DOS REVESTIMENTOS	109
4.3 – VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS DE CARBURIZAÇÃO	108
4.4 – DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE NÍQUEL	111
4.4.1 – Efeito da temperatura.....	111

4.4.2 – Efeito do ambiente carburizante	113
4.4.3 – Camada carburizada.....	119
4.5 – REVESTIMENTOS MODIFICADOS PELA ADIÇÃO DO AL	121
4.5.1 – Efeito da adição do alumínio.....	121
4.5.2 – Revestimento modificado pela adição de 5%Al	124
4.5.3 – Revestimento modificado pela adição de 15%Al	125
4.5.4 – Revestimento modificado pela adição de 25%Al	130
4.5.5 – Revestimento modificado pela adição de 30%Al	132
4.5.6 – Revestimento modificado pela adição de 35%Al	137
4.6 – AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS MODIFICADOS COM ADIÇÃO DE 25Al	144
4.7 – ANÁLISE POR XPS	151
4.7.1 – Análise da superfície da liga comercial e MoNiCr+25%Al	151
4.7.2 – Estudo detalhado dos picos de carbono	152
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	156
5.1 – CONCLUSÕES	156
5.2 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
DADOS BIBLIOGRÁFICOS DO AUTOR	160

■ CAPÍTULO 1

OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

“A vida é uma sucessão de oportunidades ou de dificuldades; depende do ângulo como a observamos”.

S.R. MARKS

A seguir, é apresentada uma vista geral do trabalho, objetivo e a sua contribuição.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA

A corrosão à alta temperatura é um dos principais problemas de deterioração de materiais que produz alterações prejudiciais e indesejáveis dos elementos estruturais nas indústrias de tratamento térmico, geração de combustível fóssil, processamento mineral, metalúrgico, químico, petroquímico, nuclear, refinarias, etc. Entre os problemas de degradação à alta temperatura, destacam-se os modos de carburização e erosão metálica (*metal dusting*) [ALBERTSEN (2007), FURTADO&MAY (2004), HEUER et. al. (2007); SCHNEIDER&INDEN (2007), YIN (2005-a), YIN (2005-b)].

A carburização, como também será discutida neste trabalho, é definida como um mecanismo de dano associado à precipitação, absorção e difusão do carbono para o interior da liga metálica, na presença de vapores de gases ricos em carbono (gases carbonáceos). Ela ocorre no meio em que a atividade do carbono é menor que a unidade ($a_C < 1$) e, de modo geral, constitui um problema para componentes que operam em temperaturas elevadas (geralmente entre 600 à 1200 °C). Nas ligas ferrosas (aços), a carburização é facilitada acima da temperatura intercrítica¹ AC_3 . Nesse caso é caracterizada pela formação de carbonetos internos (MC) na matriz metálica, bem como nos contornos de grãos que reduzem, grandemente, a ductilidade, fragilizam e podem levar ao aparecimento de trincas na liga [GRABKE (2004); GRABKE (2002)].

¹ A temperatura intercrítica AC_3 aquela na qual a transformação da ferrita em austenita é completada durante o aquecimento

A carburização também pode ocorrer às baixas temperaturas, 400 a 540 °C [FARRELL et al. (2005), OSTWALD&GRABKE (2004), SILVEIRA (2002), SZAKÁLOS (2004)].

Por outro lado, “metal dusting”, que neste trabalho será chamado de erosão metálica (EM) ou “carburização catastrófica”, é o fenômeno que ocorre quando um material metálico à base de Fe, Ni e Co é submetido, de forma prolongada, normalmente, em temperaturas entre 350 °C a 900 °C, e em atmosfera fortemente carburizante, com alta atividade do carbono ($a_C > 1$), ou mais comum, em atmosfera carburizante e seletivamente oxidante, nos quais o material é saturado com carbono.

A EM leva à desintegração do metal e ligas à base de ferro (aços), níquel ou cobalto. O produto típico, que produz, consiste em uma fina poeira de partículas metálicas e de carbono (coque), carbonetos e óxidos que é arrastada pelo fluxo de gás. Isso leva à desintegração do material que pode ser localizada, sob forma de pites e/ou generalizada [ALBERTSEN (2007); HAN et al. (2004); PIPPEL et al (2003), STEVEN et al. (2004), SZAKÁLOS (2004); ZHANG& YOUNG (2007-a), ZHANG& YOUNG (2007-b)].

A carburização e a erosão metálica são os modos de deterioração mais comuns de equipamentos de pirólise (produção de etileno) de hidrocarbonetos (HC) e de reforma (produção de hidrogênio) empregados pela indústria petroquímica, principalmente, em partes da linha de processamento onde a temperatura é elevada. Nessas temperaturas, os vapores de gases ricos em carbono (gases carbonáceos), tornam-se instáveis e liberam o carbono (C), que se difunde para o interior da liga e culmina com a deterioração do material em regime de trabalho, comprometendo, assim, a sua confiabilidade e reduzindo sua vida útil. São exemplos desses gases o monóxido de carbono ($2CO = C + CO_2$) ou outros gases de hidrocarbonetos ($C_xH_y = xC + \frac{y}{2} H_2$) como metano ($CH_4 = C + 2H_2$), propano (C_3H_8) etc. [COMMANDRE&SALVADOR (2005); NISHIYAMA et. al. (2006); SCHNEIDER&INDEN (2007); YIN (2006)].

Um exemplo de carburização e erosão metálica ocorre nos tubos dos fornos de pirólise, trocadores de calor (fornos tubulares), equipamentos de tratamento térmico, particularmente em fornos de retorta e componentes de queimadores para a pirólise, nos quais os aços inoxidáveis resistentes ao calor ficam fragilizados e

eventualmente se rompem. A carburização, neste caso, é facilitada pela quantidade de carbono disponível na pirólise conhecida como coque que chega a formar uma camada intensa no interior de tubulações [COMMANDRE&SALVADOR (2004), ERTHAL (2003), FIORENTIN (2004), Di GABRIELE et al. (2007), GUINSNET&MAGNOUX (2001)].

A precipitação e a deposição do coque obstrui as tubulações, levando [COMMANDRE&SALVADOR (2004), ERTHAL (2003), FIORENTIN (2004), DI GABRIELE et al. (2007), GUINSNET&MAGNOUX (2001), SILVEIRA (2002)].

i) à queda de pressão, que com o tempo impede o fluxo de gás e pode influenciar a seletividade do processo;

ii) à redução da eficiência de trocas térmicas, com o conseqüente aumento do consumo de combustível;

iii) à contribuição para a deposição de coque no interior dos tubos dos fornos, pois, devido à redução da troca térmica, haverá um aumento de temperatura de paredes dos tubos, o que propiciará uma tendência maior à formação de coque, gerando como conseqüência, aumento da perda de carga nos fornos e superaquecimento localizado;

iv) à diminuição da taxa de conversão devido ao aumento da espessura da camada precipitada de coque. A camada de coque, em função da grande quantidade de carbono, atua como isolante térmico devido às diferenças entre a sua condutividade térmica e a da liga de Fe, Ni ou Co, aumentando assim a resistência à transferência do calor

Normalmente, para se estabelecer a taxa de conversão os operadores provocam um aumento da temperatura dos tubos e, como conseqüência:

- a) o aumento da difusão do carbono na liga;
- b) a diminuição da vida em fluência da tubulação e,
- c) um aumento no custo energético.

Isso leva 1) a paradas periódicas² na produção a fim de remover o coque (*decoking*), que é um processo altamente exotérmico, e, 2) à substituição das

² A campanha típica de um forno de pirólise que trabalha com nafta dura entre 30 a 60 dias, seguindo-se 2 ou 3 dias de decoque. Por outro lado o custo de um tubo utilizado nos fornos de

tubulações. Em razão da carburização e a erosão metálica as tubulações, usualmente de aços inoxidáveis resistentes ao calor, são substituídas entre 2 a 7 anos levando, por outro lado, ao aumento de sucata industria [BIEHL (2002); SILVEIRA (2002)].

A carburização e a erosão metálica são, portanto, os principais fatores limitantes da vida útil das serpentinas de fornos de pirólise destinados à produção de etileno a partir do craqueamento térmico de hidrocarbonetos na presença de vapor, uma vez que a difusão do carbono na liga promove, portanto, mudanças deletérias na microestrutura que impede que resultados otimizados possam ser atingidos.

A deterioração dos componentes em serviço é responsável por elevados gastos de manutenção de componentes que operam tanto em meios agressivos como em meios erosivos. VENKATASUBRAMANIAN e colaboradores³ (2003) *apud* BONFIM (2005), enfatizam que a falha de materiais estruturais é responsável pela perda de US\$ 20 bilhões ao ano só nas indústrias petroquímicas.

Historicamente, a carburização e a erosão metálica não são fenômenos novos, são conhecidos há mais de 100 anos. Em 1876, PATTINSON⁴ *apud* SZAKÁLOS (2004) observou a deterioração do lingote de ferro que operava no meio contendo gases de CO de um alto forno. No entanto, o conceito de deterioração da erosão metálica foi reportada em 1945 por CAMP e colaboradores⁵ detectado no superaquecedor para reforma de nafta.

Importantes pesquisas sobre o mecanismo de carburização foram iniciadas por PRANGE⁶ durante os anos 50, investigando os efeitos dos gases ricos em carbono, sobre as ligas ferrosas nas aplicações petroquímicas. Ainda, na década de 50 surgiram vários trabalhos descrevendo a desintegração por grafitização o que, hoje, é considerado um dos principais mecanismos de degradação da erosão metálica. Hoje, diversos autores [ALBERTSEN (2007); GRABKE (2004); SZAKÁLOS

reforma e pirólise tem o custo, em quilograma, variando entre US 8,00 a 37,00 o que pode levar um tubo a custar até US\$ 10.000,00 [SILVEIRA (2000)].

³ VENKATASUBRAMANIAN, V et. Al. A Review of process detection and diagnosis, part. i, ii e iii. **Computers&Chemical Engineering** 1(27): 293-346, 2003.

⁴ J. Pattinson, "On carbon and other deposits from the gases of blast furnaces in cleveland", J. Iron Institute, No 1, London, pp. 85-100 (1876).

⁵ E. Camp, C. Phillips, L. Gross, "Corrosion of 18-8 alloy furnace tubes in high temperature vapour phase cracking service", Corr., Vol. 1, p.149-160 (1945).

⁶ F.A. Prange, "Corrosion in a hydrocarbon conversion system", Corr., Vol 15, No. 12 pp.619t-621t (1959).

(2004)] concordam que a *carburização* e a *erosão metálica* são estudadas por mais de 50 anos, mas os mecanismos ainda não são bem entendidos tendo em vista o número de variáveis que são considerados: tipo do material, a estabilidade da camada de óxido, pressão, tempo, metalúrgicos, entre outros.

A falta de uma fórmula exclusiva para deter problemas relacionados com a carburização e a erosão metálica tem levado pesquisadores a buscar, constantemente, de ligas que minimizem esses problemas. A tecnologia moderna tem se direcionado para a busca de materiais suficientemente resistentes à difusão do carbono, que trazem o aumento da resistência e da durabilidade de componentes e a melhoria da qualidade superficial dos materiais como, por exemplo, as ligas austeníticas HP⁷ (*Precipitation Hardening*) e outras ligas refratárias ricas em níquel e cromo. Apesar do excelente comportamento a altas temperaturas, mesmo essas ligas sofrem carburização quando expostas a atmosferas carburizantes em atmosferas superiores a 1050 °C ou quando ocorre o esgotamento do cromo superficial (Cr_2O_3) devido a ciclos térmicos (ciclos carburizante / oxidantes) [CARBUcoat (2004)].

As estimativas [CARBUcoat (2004)] mostram que o desenvolvimento de revestimentos que barrem a difusão do carbono pode causar um aumento considerável na eficiência térmica do craqueamento de hidrocarbonetos. Os cálculos realizados para fornos de etano típico, supondo a utilização de revestimentos com as características citadas anteriormente, indicam um aumento na produção de eteno entre 5 a 21%, o que corresponde a um acréscimo no lucro total de 1,5 a 3 milhões de dólares ao ano. Os possíveis revestimentos devem reunir, entre outras, propriedades especiais como: alta estabilidade química e térmica, grande adesão ao substrato, alta resistência à fratura, boa resistência à erosão a quente e compatibilidade com o substrato.

⁷ HP. A primeira letra designa a classe de aço. “H”, refere-se ao fato de o material ser apropriado para uso em altas temperaturas, acima de 650 °C. A segunda letra denota o teor nominal de Cr e Ni na liga, de forma que a medida que o teor de Ni aumenta, a segunda letra varia de “A” a “Z”. Na indústria do petróleo de base, existe uma tendência consolidada de substituição dos aços HK pelos HP, mais caros devido ao maior teor de níquel. O aumento do teor de Ni em relação ao teor de Cr é o meio de se evitar a formação de fases deletérias em serviço, principalmente a fase. Da classe dos HP a preferência tem sido dada aos seus correspondentes HP-modificados, com ou sem revestimentos internos, visando à minimização de falhas prematuras em paradas não programadas bem como à diminuição da espessura de parede e ao aumento da temperatura de processo.

1.2 O PROBLEMA

A difusão do carbono para o interior de liga metálica provoca, entre outros, os seguintes problemas [CHAM et. al. (2006); FURTADO&MAY (2004); GRABKE (2002); SAHAY & MALHOTRA (2002); VOISEY et al. (2006)]:

i) ocorre o aumento de volume da liga, devido ao carbono em solução sólida e à formação de carboneto. Isso leva à geração de tensões, fragiliza e gera trincas internas, que podem levar à falha do material estrutural. Essa condição se torna particularmente crítica durante paradas (para a manutenção) e partidas [GRABKE (2002); VOISEY, et al. (2006)].

ii) mudança na distribuição de elementos químicos do material estrutural com o tempo. A medida que a liga se enriquece de carbono, perde elementos de liga (Mo, W, Nb, Hf, Ti, etc.) pela formação de carbonetos, tornando-se mais propensa à corrosão [DeHOFF & KULKARNI (2002)].

iii) eventos acidentais. Considerando-se o caso específico de refinarias de petróleo, o principal evento acidental que pode se transformar em emergências maiores é a liberação de gases inflamáveis e/ou explosivos para a atmosfera, em consequência de furos ou rupturas nas tubulações. Além da perda do produto, os furos nas tubulações podem trazer sérias consequências para o meio ambiente e, dependendo da sua extensão, muito provavelmente podem envolver perdas catastróficas, inclusive, de vidas humanas.

A carburização e a erosão metálica levam, portanto, à falha de materiais estruturais. A falha de um componente estrutural é sempre considerada um acontecimento indesejável, uma vez que provoca perdas materiais, diminuição da produção, aumento de custos operacionais e pode colocar em risco vidas humanas. A história da engenharia está repleta de exemplos de mortes e danos diversos devido à falha estrutural [FURTADO&MAY (2004); SAHAY & MALHOTRA (2002)].

1.3 OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo do presente trabalho de pesquisa é desenvolver um revestimento reforçado por intermetálicos cuja propriedade seja a resistência à difusão do carbono. Especificamente, procura-se a formação de camadas protetoras de óxidos e o desenvolvimento de intermetálicos Ni/Al, entre outros, pela modificação de uma superliga à base de níquel, da família Hastelloy C (Ni-Mo-Cr) pela adição de alumínio. A adição de pós elementares de alumínio visa alterar o equilíbrio termodinâmico da liga à base de níquel [ALMEIDA & D'OLIVEIRA (2004)].

Como ponto de partida, o trabalho irá utilizar procedimento para desenvolvimento de intermetálicos *in situ*, isto é, quando da deposição de misturas de pós pela técnica de plasma por arco transferido (PTA) [ALMEIDA & D'OLIVEIRA (2004)]. O PTA é uma técnica de deposição que vem atraindo interesse de vários pesquisadores. Entre as vantagens de sua utilização pode-se citar: i) grande eficiência na utilização do material de adição na forma de pó; ii) rápido processamento de revestimentos em único passe para uma grande variedade de espessura; iii) maior facilidade para automatizar o que garante maior uniformidade entre revestimentos [GATTO et al. (2004); DEUIS et al. (1998)]

1.4 HIPÓTESE

Dois pressupostos do estudo anteciparam que pode ser aumentada a resistência à carburização nas ligas metálicas quando [MÜLLER-LORENZ&GRABKE (2001); TOH (2002)]: a) pelo estabelecimento da camada protetora superficial adicional de óxido que limita a difusão do carbono dentro da liga, e, b) pela adição de elementos de liga que restringem à difusão do carbono ou reagem com o carbono na liga.

Nos últimos anos, a escolha de ligas resistentes à carburização tem recaído sobre ligas ricas em níquel e cromo. As ligas à base de níquel também têm sido sugeridas para aplicações a alta temperatura por melhorarem a resistência à carburização. Essa resistência deve-se, essencialmente, pela formação da camada protetora, composta de óxido de cromo e/ou alumínio, sobre sua superfície que contém o avanço da difusão do carbono. As superligas à base de níquel com alto teor de alumínio e cromo (Ni-Cr-Al) podem formar duas camadas diferentes de óxidos, sendo a Cr_2O_3 (ponto de fusão 2430 °C) a mais externa e a Al_2O_3 (ponto de fusão 2046 °C) a interna, que barram a difusão do carbono quando utilizadas em meios quimicamente agressivos [CHAUHAN et al. (2005); CARBUcoat (2004); TOH (2002); WANG&CHEN (2004)].

Por outro lado, as ligas de níquel podem ter suas propriedades de carburização melhoradas pelo endurecimento devido à formação de intermetálicos. Os intermetálicos, em particular, os aluminatos (Ni_xAl_y), combinam excelentes propriedades contra a corrosão e contra o desgaste. Além disso, a solubilidade do carbono nos intermetálicos Ni/Al é pequena [GRABKE (2002); LANG et al. (2004)]. Quando os intermetálicos são expostos ao meio carburizante, geralmente os átomos de carbonos e acumulam na vizinhança da interface de aluminóides [WANG et al. (2003)].

Ainda, a literatura [LANG et al. (2004)] mostra que o alumínio ou o titânio são os principais elementos de endurecimento por precipitação e/ou intermetálicos da matriz austenítica de níquel. No caso específico do alumínio, a literatura [ALBERTSEN (2007); GRABKE (2004); SZAKÁLOS (2004)] mostra que, além de desenvolver intermetálicos, forma também uma camada protetora de óxido (Al_2O_3)

bastante aderente à superfície quando em presença da liga à base de níquel, o que impede o ingresso do carbono. Isso pode melhorar, significativamente, a resistência à carburização.

Assim, se a carburização pode ser controlada pela formação de uma camada simples ou dupla de óxido na superfície [CHAUHAN et. al. (2005); TOH (2002)], então a adição de alumínio à liga de Ni-Mo-Cr poderá aumentar a resistência à carburização, na medida em que irá disponibilizar o alumínio para a formação de camada do óxido e formação de intermetálicos do tipo Ni/Al que estabilizam a estrutura a alta temperatura. Em particular a produção de revestimentos com estas características permitirá contornar dificuldades de processamento das ligas intermetálicas, e consequentemente, redução de custos.

Dessa forma, o processamento e a utilização de revestimentos que constituam barreira à difusão do carbono no material quando depositado por PTA não depende da liga de substrato, podendo tão somente selecionar aços de reconhecida resistência à fluência. Além disso, espera-se que pela qualidade superficial do revestimento depositado pelo processo PTA, retarde a precipitação do carbono na superfície metálica.

1.5 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos, uma liga comercial à base de níquel será modificada pela adição de pós elementares de alumínio e será processada por PTA. Espera-se, com a adição do alumínio, a formação de camadas de óxidos (Cr, Al) e o desenvolvimento de intermetálicos *in situ*, principalmente do tipo Ni/Al, isto é quando da deposição da mistura de pós, conforme já demonstrado [ALMEIDA& D'OLIVEIRA (2004)].

Os revestimentos serão avaliados quanto à influência do teor do alumínio na estabilidade da estrutura a alta temperatura e desempenho em meio carburizante, estabelecendo-se como parâmetro de correlação o perfil de microdureza acompanhado pela microestrutura do material.

1.6 JUSTIFICATIVA DA PROPOSTA DE PESQUISA

Os motivos que levaram a escolha de liga de níquel surgem da constatação que essas possuem combinações superlativas de propriedades de resistência à corrosão, podendo, também, ser utilizadas em temperaturas elevadas. Isso se deve ao fato de que, quando aquecidas em atmosferas oxidantes, as superligas de níquel formam superficialmente uma camada de óxido, de cromo e/ou de alumínio, bastante aderente, o que diminui muito a taxa de oxidação de outros constituintes da liga depositada. A presença de alumínio confere ainda maior resistência à oxidação e à corrosão ácida em temperaturas elevadas, também, por formar óxidos aderentes e com baixa densidade de defeitos.

A opção do plasma⁸ com arco transferido (PTA⁹ – *Plasma Transferred Arc*) deve-se ao fato desse equipamento ser apresentado pela literatura [GATTO, et al. (2004); D'OLIVEIRA et al. (2002); DEUIS et al. (1998)] como uma das técnicas muito promissora no desenvolvimento de revestimentos para ambientes corrosivos, possuir alta eficiência de deposição em relação aos outros processos utilizados, devido à homogeneidade dos cordões. Os revestimentos processados pelo PTA possuem baixa taxa de diluição, inferior a 5%, alimentação em pó, o que o torna mais flexível na elaboração de ligas, maior facilidade para automatizar, alta taxa de resfriamento e excelente qualidade superficial (lisa) que pode retardar a aderência do coque. Além disso, o PTA possui flexibilidade na escolha do material a ser depositado pelo fato de utilizar metal de adição em forma de pó, baixa distorção, alta eficiência na utilização do material de adição (até 95%).

Justifica-se, portanto, o estudo, pois:

⁸ O termo “Plasma” refere-se ao quarto estado da matéria. Ele é o nome dado a gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal. Os gases comuns consistem de moléculas que, quando aquecidas, seguem as leis físicas e termodinamicamente clássicas, enquanto que o plasma se comporta de acordo com leis próprias.

⁹ Vale aqui destacar a contribuição que vem sendo dada pelo Laboratório de Engenharia de Superfície, da Universidade Federal do Paraná, que é pioneira no Brasil nesse setor com a utilização do moderno equipamento de revestimento por Plasma com Arco transferido – PTA (Starweld 300 PTA Welding System) instalado numa Universidade.

- i) a proposta apresentada está em concordância com a preocupação das comunidades científicas¹⁰ e tecnológicas;
- ii) observa-se a falta de textos que organizem de forma sistemática as diversas discussões sobre o assunto e, longe de ser esgotado, o tema apresenta lacunas que requerem pesquisas adicionais;
- iii) não existe, para o PTA, no mundo, uma base de dados que permita a seleção adequada de parâmetros de deposição, haja vista o elevado número de variáveis a serem consideradas, aliadas à seleção de material, que na forma de pó permite, potencialmente, uma maior flexibilidade na formulação de ligas;
- iv) pretende-se desenvolver revestimento economicamente viável, não só em termos de custos de revestimentos, mas, também, em termos de melhoria de qualidade do produto final que trarão o aumento da resistência e da durabilidade de componentes expostos em meios agressivos pela formação de intermetálicos (Ni/Al) e de camadas de óxido de alumínio e óxido de cromo;
- v) pretende-se desenvolver uma metodologia de análise do desenvolvimento de revestimentos frente à carburização.

A contribuição científica consiste: i) no desenvolvimento de liga metálica resistente à carburização, estável a alta temperatura e de boa soldabilidade; e ii) em entender e identificar os mecanismos responsáveis pela melhoria das propriedades da liga desenvolvida pela técnica do Plasma com Arco Transferido.

O resultado tecnológico esperado é disponibilizar uma liga cujas principais propriedades de superfície são a resistência à difusão do carbono, tornando disponível procedimentos sistematizados que forneçam subsídios ao projeto de

¹⁰ A preocupação com os problemas relacionados com a carburização e a erosão metálica levou, recentemente, pesquisadores brasileiros e estudantes das áreas de materiais e de metalurgia, bem como empresários ligados ao setor petroquímico, a se reunirem no 1º CarbuCoat (revestimentos contra a carburização), nos dias 9-10 de agosto de 2004, em Porto Alegre, sob auspícios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O evento abordou, exclusivamente, esse tema que tem grande importância para toda a indústria petroquímica. A motivação para o evento foi estimular a formação de projetos de pesquisa cooperativos na área de proteção e prevenção do fenômeno de carburização e da erosão metálica no processo de síntese de olefinas pelo processo de pirólise da nafta.

novas ligas resistentes à carburização, contribuindo-se assim, para os avanços na especificação de materiais mais adequados para aplicações industriais específicas.

Os resultados sociais e econômicos consistem no melhoramento da qualidade dos componentes revestidos, aumento de intervalos de paradas para a manutenção, diminuição custos ambientais, de sucatas industriais, acidentes que contaminam o meio ambiente decorrente de falhas prematuras¹¹ e diminuição dos custos energéticos e de manutenção.

Na busca do mesmo objetivo, não foi encontrado nenhum registro anterior.

¹¹ Vários casos de falhas ocorreram devido à degradação da liga estrutural pelo fenômeno relacionado com a carburização e erosão metálica. Em 1959, Eberle e Wylie descreveram a falha de dois materiais à base de ferro contendo 18Cr-8Ni e 25Cr-20Ni, respectivamente, que falharam depois de três semanas em contato com gás quente de hidrocarboneto. (F. Eberle, R. D. Wylie: *Corrosion*, 1959, No.12, vol. 15, pp. 622t-626t). Na África do Sul uma falha ocorreu nas instalações de reforma de metano devido à erosão metálica da liga 600 após 18 meses de funcionamento. O metano rico em gás natural escapou através dessa falha causando incêndio. (M. L. Holland, H. J. de Bruyn: *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 1996, No.1-3, vol. 66, pp. 125-133).

■ CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“Vencerão aqueles que conseguirem melhor selecionar e reunir as informações esparsas, no que já denominamos de vasto depósito de lixo intelectual.(...) Eis a chave da competência, aprender a selecionar informações que agregam valor para o que desejamos fazer”.

S.R. MARKS

O presente capítulo de revisão bibliográfica está dividido em quatro seções. Na seção 2.1 são revistos os trabalhos experimentais reportados por vários pesquisadores sobre o fenômeno de carburização. Na seção 2.2 procurou-se rever os motivos que levam as ligas de níquel a serem sugeridas, pela literatura, para aplicações contra a carburização e erosão metálica. Na seção 2.3 das considerações sobre o fenômeno da erosão metálica e, na seção 2.4 a análise laboratorial.

2.1 CARBURIZAÇÃO

A pirólise de substâncias orgânicas submete os equipamentos a condições severas de operação, altas temperaturas e atmosferas propícias à carburização. O processo de carburização de um material envolve o transporte do até a superfície, precipitação, reação sobre a superfície e transporte do carbono para o material. O ingresso do carbono no material metálico à base de Fe, Ni ou Co constitui um dos mecanismos responsáveis pelas diversas modificações nas propriedades e deterioração dos materiais à alta temperatura de unidades de conversão de frações de hidrocarbonetos saturados em olefinas na presença de vapores de gases de hidrocarbonetos (C_xH_y). Assim, compreender os fenômenos de carburização e a aplicação de variáveis metalúrgicas no controle desse mecanismo torna-se vital para a diminuição de custos de manutenção e aumento da rentabilidade e confiabilidade. Dessa forma, a presente seção apresenta os princípios termodinâmicos e cinéticos. Os fatores que afetam a carburização são também revistos [FARRELL et al. (2005), OSTWALD&GRABKE (2004)].

2.1.1 Características gerais

A difusão do carbono leva à degradação dos materiais uma vez que a medida que se enriquece de carbono perde elementos de liga (Mo, W, Nb, Hf, Ti etc.) pela formação de carbonetos internos (MC), que precipitam internamente na matriz e nos contornos de grãos. A formação dos precipitados, associados ao ingresso de carbono, introduzem diversas modificações nas propriedades dos materiais que comprometem severamente o comportamento mecânico do material, tornando-se mais propensa à corrosão, além de comprometer sua resistência mecânica e sua soldabilidade e dar origem a tensões residuais significantes, como ilustra a **Figura 2.1**. [DeHOFF & KULKARNI (2002), VOISEY et. al. (2004), ZHANG et al. (2003) SCHNEIDER&INDEN (2007); WANG&CHEN (2003); GRABKE (2004); GRABKE (2002); SCHEIDER&ZHANG(2005)].

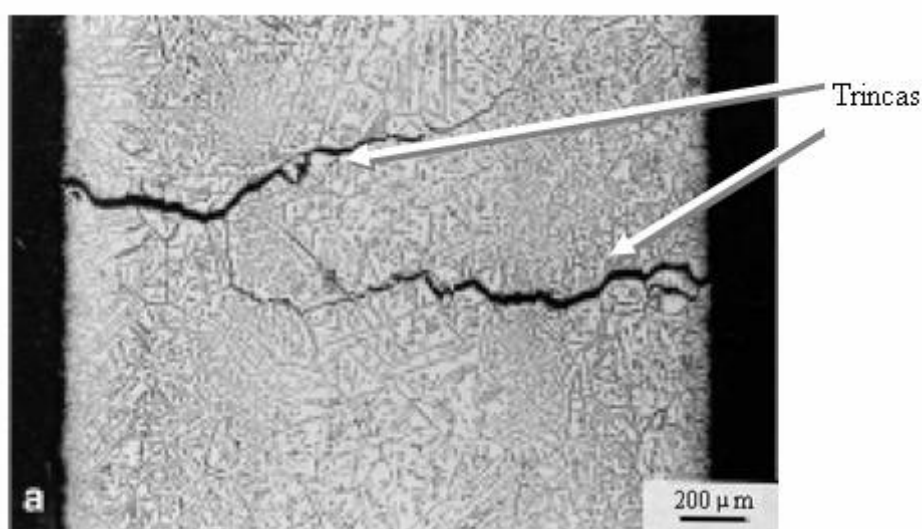


Figura 2.1 – Aspecto de uma liga carburizada com trincas transgranulares [GRABKE (2002)].

A composição desses carbonetos depende das condições do processo (temperatura de operação, composição da mistura de gás carburizante etc.), da atividade do carbono e do teor dos formadores de carbonetos na base do metal [ALBERTSEN (2007), SCHNEIDER&INDEN (2007); NARKIEWICZ (2004-a), NARKIEWICZ (2004-b)].

Em seu trabalho, MIKAHAILOV¹² *apud* BIEHL (2002) apresentou a variação estequiométrica dos carbonetos como função da temperatura de carburização, conforme apresentado na TABELA II.1

TABELA II.1 – VARIAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DOS CARBONETOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

T (°C)	Tipo de carboneto	Estequiometrias
800	M ₇ C ₃	Cr _{3,4} Fe _{3,6} C ₃
	M ₂₃ C ₆	Cr _{10,2} Fe _{12,3} ; - Cr _{16,6} Fe _{5,8} Ni _{0,6} C ₆ ;
850	M ₇ C ₃	Cr _{3,8} Fe _{3,2} C ₃ - Cr _{3,9} Fe _{3,1} C ₃
	M ₂₃ C ₆	Cr _{7,9} Fe _{14,7} Ni _{0,4} C ₆ - Cr _{16,5} Fe _{5,91} Ni _{0,6} C ₆
950	M ₇ C ₃	Cr ₃₁ Fe _{14,5} C ₃ - Cr _{4,2} Fe _{2,8} C ₃
	M ₂₃ C ₆	Cr _{7,7} Fe _{14,5} Ni _{0,8} C ₃ - Cr _{14,1} Fe _{8,3} Ni _{0,6} C ₆

Fonte: MIKAHAILOV *apud* BIEHL (2002)

Os principais carbonetos encontrados nos processos de carburização são [SCHNEIDER&INDEN (2007): M₂₃C₆, M₇C₃ e M₃C₂. Esses carbonetos são formados, principalmente, nos aços ferríticos e austeníticos. Nesses casos, o carboneto Cr₂₃C₆ precipita primeiro, às baixas atividades do carbono e, a altas temperaturas converte-se para o carboneto M₇C₃ (Cr₇C₃), perto da superfície exposta. Essas reações são dadas como se segue:



¹² MIKAHAILOV, L.A.; Effect of furnace pressure on intensity of parts carburization in gaseous atmosphere. **Metal Science and Heat Treatment**, 34 p. 51-52, 1995

A medida em que a distância em relação à superfície aumenta, a atividade do carbono decresce e, conseqüentemente, a natureza dos carbonetos se altera para $M_{23}C_6$ como mostra a **Figura 2.2**.

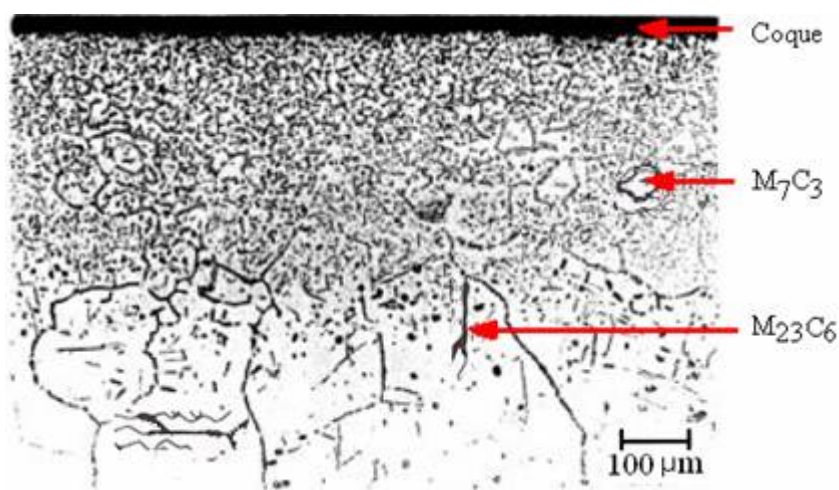


FIGURA 2.2 - Carburização interna da liga 800. Zona externa com M_7C_3 e zona interna com precipitados de $M_{23}C_6$ [GRABKE&WOLF (1997)¹³ apud TOH (2002)].

A profundidade da camada carburizada é função da solubilidade e da difusividade do carbono na liga [HEUER et al.(2007), JIMÉNEZ et al., 1999; SILVEIRA, 2002; YANG et. al. (2005)]. A extensão da carburização, para além de leituras de dureza ao longo da espessura de parede, também pode ser avaliada pelo aumento em peso promovido pela ação de carbono e pelas medidas metalográficas de profundidade da camada carburizada [SILVEIRA (2002)].

Ao longo da espessura dos materiais carburizados, a distribuição dos carbonetos depende da relação entre as velocidades de ingresso do carbono a partir do meio e da difusão desse elemento no material. Quando o ingresso do carbono no material é dificultado pela presença de camadas de óxidos estáveis, o teor de carbono ao longo da seção torna-se praticamente constante [SILVEIRA (2002)].

¹³ H.J GRABKE and I. Wolf, mater. Sc. Eng. 87, 23 (1987)

Para além de deterioração dos materiais, outro efeito verificado da carburização é a alteração da condição paramagnética original da liga para a ferromagnética, sendo este efeito empregado na detecção da intensidade de carburização em alguns equipamentos industriais como verificado nos tubos usados nos fornos de pirólise [MOREIRA et al. (2002), SILVA et al. (2007)]. Em sua pesquisa, BIEHL (2002) constatou que no sistema Fe-Cr-Ni os carbonetos M_7C_3 e $M_{26}C_3$ formados no processo de carburização são magnéticos, com composição básica de Cr, Fe e C. Verificou também que a profundidade da camada carburizada coincide com a camada magnetizada.

Um exemplo de carburização é comum na indústria do petróleo em partes da linha de processo onde a temperatura é elevada: tubulações de trocadores de calor, equipamentos de tratamento térmico particularmente em fornos de retorta, componentes de fornos e de queimadores, etc. A carburização, nesse caso, é facilitada pela quantidade de subproduto de craqueamento disponível na pirólise de hidrocarbonetos que chega a formar uma camada intensa no interior de tubulações. Esta camada é conhecida como **coque**, como ilustrado na **Figura 2.3**



Figura 2.3 – Coque de gasóleo pesado no tubo pré-aquecedor [EHRIM et al. (2005)].

Para minimizar a carburização, a maioria dos estudos encontrados na literatura [SOUZA (2004), FIORENTIN (2004), ERTHAL (2003)] centra-se no processo, ou seja, modelos são desenvolvidos para reduzir a taxa de formação de coque, ou para aperfeiçoar as condições de operação de forma a se obterem taxas de deposição de coque aceitáveis. O método histórico para a redução e o controle da formação do coque é o controle da formação do monóxido de carbono (CO) pela utilização de inibidores (antiincrustantes) que passivam a superfície da tubulação e citam-se: dimetilsulfeto (*dimethylsulfide* - *DMS*), dimetildissulfeto-*dimethyldisulfide* (*DMDS*), tiofenobenzetiazol -*Thiophene, benzothiazole, etc.* [SHUBO, et al. 2002]. Porém, o custo dessa adição pode ser alto quando é necessário manter uma injeção contínua. Sob determinadas condições, a camada de coque pode estar relacionada à severa perda de espessura no material devido à formação de um pó rico em partículas metálicas (*metal dusting*).

A moderna tecnologia tem se direcionado na busca constante de revestimentos que diminuam a aderência do carbono e sejam estáveis a altas temperaturas. Dessa maneira é possível aumentar o intervalo de “decoque” e permite a utilização da liga às altas temperaturas, conforme ilustrado na **Figura 2.4**.

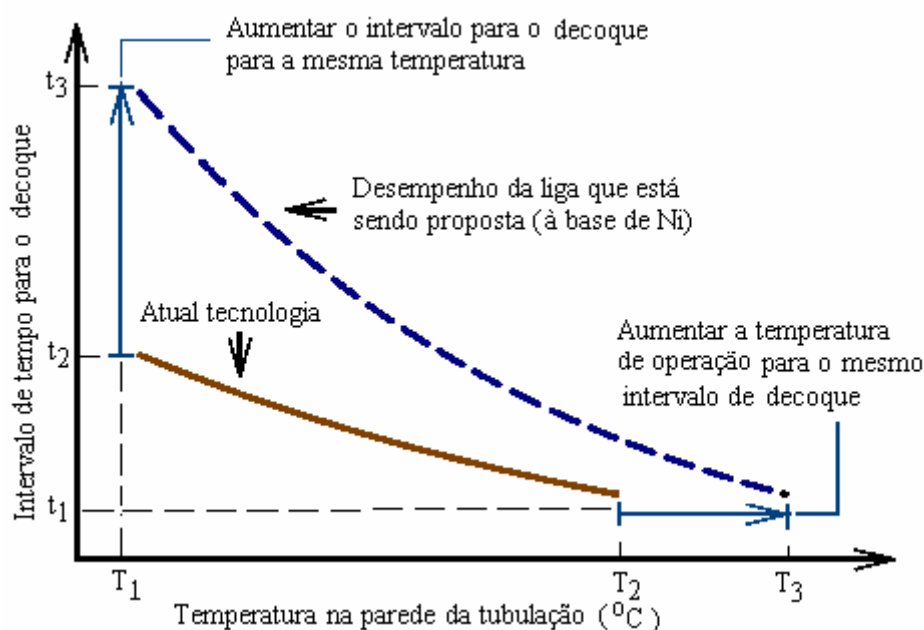


Figura 2.4 – Desempenho esperado da liga a ser desenvolvida [MCKIMPSOM (2003)]

Estes revestimentos devem apresentar vantagens quanto à diminuição de aderência do coque (amorfo), resistência ao choque, resistência à carburização, estabilidade térmica, aumento da vida útil do equipamento, eliminação do coque catalítico e resistência à erosão a quente [DIEHL (2004)].

2.1.2 Cinética de carburização

A cinética de carburização é controlada pela reação da difusão no material de trabalho [GRABKE (2002)]. A profundidade da zona de carburização (ξ) pode ser obtida por equações similares às utilizadas na determinação da oxidação interna que permite a avaliação da profundidade da camada carburizada em função do tempo de operação. A profundidade dessa zona é regida por uma lei que segue uma relação parabólica. A taxa de oxidação é controlada por difusão [TOH (2002), BIEHL (2002)].

$$\xi = (2 k_p t)^{\frac{1}{2}} \quad (3).$$

onde:

ξ : profundidade de oxidação formada em um tempo;

t: Tempo;

K_p : constante

No caso da carburização, a taxa com que a região de precipitados se forma é controlada pela capacidade dos elementos formadores de carbonetos atingirem a frente da reação. Como o cromo, o níquel e o ferro encontram-se sob a forma substitucional, a taxa de avanço da frente de reação é constituída pela difusão de carbono na matriz. Sob estas condições ($D_C N_C \gg D_{Cr} N_{Cr}$) o valor de “ k_p ” pode ser obtido pela da equação (8), onde D_c e N_c coeficientes de difusão e a solubilidade de carbono na matriz [TOH (2002), BIEHL (2002)].

$$k_p = \frac{\varepsilon \cdot D_c N_c}{v \cdot N_m} \quad (4)$$

onde:

Kp: Constante;

ε : fator para corrigir o efeito causado pelos novos precipitados junto aos caminhos de difusão facilitada (contornos de grãos, discordâncias);

D_c e N_c : coeficientes de difusão e a solubilidade de carbono na matriz;

Nm: concentração dos elementos de liga formadores de carboneto;

v: razão estequiométrica para o carboneto.

SILVEIRA (2002) estima, conservadoramente, que nos aços Fe-Cr-Ni, a taxa de carburização duplique a cada aumento de 55 °C na temperatura.

2.1.3 Atividade do carbono

As ligas são carburizadas ou descarburizadas dependendo da atividade do carbono (a_C) no meio e na liga. A liga é carburizada quando a atividade do meio for maior que a atividade do carbono do metal e é descarburizada quando a atividade do meio for menor que atividade do metal.

Atividade do carbono no meio. O carbono provém de reações que contêm gases, como por exemplo: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO ou CO e H₂, etc [ZHANG et al. (2003 - b)] que se dissolve na austenita e se difunde para o interior do aço. Por exemplo, assumindo uma atmosfera rica em gás metano (CH₄), a atividade do carbono do meio é calculada como se segue [LAI (1990), TOH (2002)]:



Assumindo a carburização para a reação (7), no equilíbrio, recorrendo-se à energia livre de Gibbs, a atividade do carbono do meio pode ser calculada por:

$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{a_C P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} \right) \quad (6)$$

Rearranjando a equação, obtém-se, a mínima atividade do carbono do meio:

$$a_C = e^{\Delta G^o / RT} \left(\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \right) \quad (7)$$

A partir da equação (9) pode-se construir gráficos de atividade de carbono como uma função da composição de gases para várias temperaturas em termos de $(P_{CH_4}/p_{H_2}^2)$

Atividade do carbono na liga. A atividade do carbono nos aços ao carbono pode ser estimada assumindo que está em equilíbrio com cementita. Supondo a difusão do carbono na liga em quantidade suficiente para formar carbonetos, chega - se à seguinte equação [LAI (1990), TOH (2002)]:



$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_3C}}{a_C \cdot a_{Fe}^3} \right) \quad (9)$$

Sendo a atividade de sólido igual a unidade.

$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{1}{a_C} \right) \quad (10)$$

Rearranjando a equação, a atividade do carbono na liga é:

$$a_C = e^{\Delta G^o / RT} \quad (11)$$

Onde:

R^{14} , é a constante universal dos gases e
T, a temperatura (K).

Assim, por intermédio da equação (13) é possível calcular a atividade do carbono em qualquer temperatura para os aços.

¹⁴ (R = 8,314 J/(mol.K) ou 1,987 cal/mol.K)

2.1.4 Mecanismo de carburização

Diversos pesquisadores [PRUCHER (2001); GRABKE (2004)] concordam que a difusão do carbono para o interior da liga inicia-se com a ruptura da camada passiva de óxido (de Cr, Al, terras raras, etc.). Esse rompimento, normalmente, se dá de maneira descontínua, causando regiões não uniformes de carburização. Com o resfriamento (para a retirada do coque formado) ocorre a ruptura desta camada, favorecendo não só ao ingresso do carbono por difusão como também a transformação do óxido de metal M_yO_x passivo em carbonetos “MC” nas regiões intergranulares. Quando as ligas não são capazes de desenvolver ou manter camadas protetoras de óxido, a carburização é controlada pela difusão. Nesse caso, observa-se, na liga, um gradiente pronunciado na fração volumétrica dos carbonetos.

A presença da cementita limita o ingresso do carbono, consequentemente a cementita metaestável decompõe-se em grafita e partículas do metal. No entanto, o gradiente da atividade do carbono desenvolve-se ao lado da camada da cementita, como ilustrado na **Figura 2.5**. Isso ocorre uma vez que o coque é poroso e o valor da atividade da interface coque /cementita é aproximadamente a mesma como na fase gasosa. Isso leva à quebra da camada da cementita [VOISEY et. al. (2006), YIN (2006)].

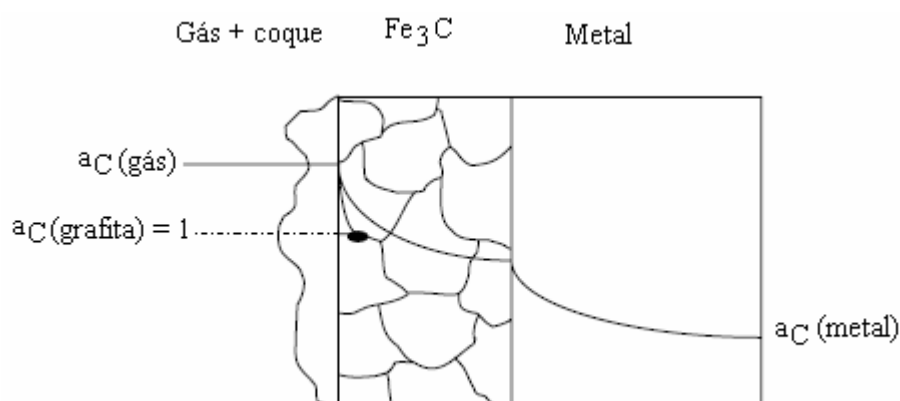


FIGURA 2.5 – Esquema do gradiente da atividade do carbono [YIN (2006)].

O ingresso do carbono nos aços¹⁵ com baixos teores de cromo pode resultar na formação de carbonetos do ferro. Várias outras formas de carbonetos de ferro foram observadas, com composição que variam entre Fe_4C a Fe_2C , nomeadamente: fase ξ (Fe_4C), fase θ (Fe_3C), fase χ ($\text{Fe}_{2.2}\text{C}$), e a fase ε ($\text{Fe}_{2.3}\text{C}$) [SCHNEIDER&INDEN (2007); LAI (1990)]. Entre os carbonetos de ferro, a cementita (Fe_3C) é a mais estável. Esses carbonetos só são formados assim que a atividade do carbono exceder o valor do equilíbrio do carboneto e pode ser apresentada conforme a equação [HAN et al. (2005); SCHNEIDER&HANG (2005); TOH (2002)]:



Onde: (M = Cr, Fe, etc.), M_xC_y , o carboneto;

No equilíbrio, a variação da energia de Gibbs é zero. A atividade mínima necessária para formar carboneto é:

$$a_c^y = \exp\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right) \frac{a_{\text{M}_x\text{C}_y}}{a_y^x} \quad (13)$$

Onde:

a_c : atividade do carbono

R: constante universal dos gases

T: temperatura (Kelvin)

Y: coeficiente estequiométrico de carbono;

X: coeficiente estequiométrico do M (M=Cr, Fe, etc.).

¹⁵ O sistema Fe-C é de alta importância técnica e também de grande interesse científico, não somente porque existe o sistema estável Fe-grafita e o sistema instável Fe-cementita, e adicionalmente, várias microestruturas que podem ser obtidas por diferentes teores de carbono e tratamento térmico. Também, as reações e processos na carburização do ferro e aços em gases são muito complexos e muito interessantes.[GRABKE, 2002].

2.1.5 Camadas protetoras

Como já dito anteriormente, a resistência à carburização de ligas geralmente centraliza-se em torno de dois mecanismos [SZAKÁLOS (2006), TOH (2002)]: i) da estabilidade da camada protetora de óxido que limita o ingresso do carbono no interior da liga, e, ii) da adição de elementos de liga que restringem a difusão do carbono ou reagem com o carbono na liga. Na ausência da camada protetora, a carburização é governada pela difusão do carbono e pela resistência ótima contra a carburização que ocorre quando obedecida a relação $Ni/Fe=4/1$, quando a permeabilidade do carbono passa a ter o valor mínimo [YIN (2005)].

Os danos na camada de óxido são introduzidos por influência de variáveis, dentre as quais [SILVEIRA (2002)]: erosão, deformação por fluência, presença de contaminantes no fluido de processo, formação de coque catalítico, que é função do fluido e das condições operacionais, tensões térmicas, oriundas, por exemplo, de situações de emergência, condições de operação anormais ou ciclos de decoque. Um aspecto do modo como um revestimento falha está ilustrado na **Figura 2.6**.

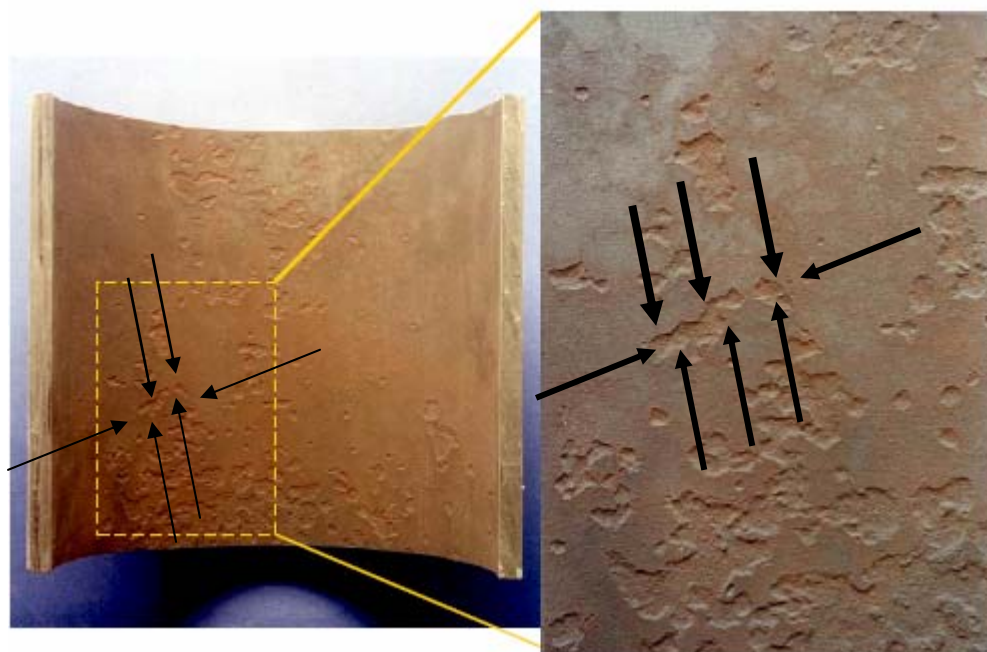


FIGURA 2.6 – Defeitos estruturais da camada protetora de óxido [JAKOBI (2004-a)].

Um aspecto que precisa ser levado em conta é que os metais puros como Fe, Ni e Co não formam nenhuma camada de óxido protetora [SZAKÁLOS (2004)].

As principais propriedades das camadas de óxidos são: boa aderência, prevenir a fratura e descamação, alto ponto de fusão, bom coeficiente de expansão térmica, plasticidade a altas temperaturas; podem ser obtidas pelos elementos como cromo, alumínio, silício¹⁶, titânio que possuem uma maior afinidade com oxigênio. Podem, também, mesmo em atmosferas bastante redutoras, formar camadas adicionais de óxidos estáveis, com efeito benéfico sobre a resistência à carburização e à oxidação. A estabilidade dessa camada protetora de óxido impede o ingresso do carbono para a liga [PRUCHER (2001); GRABKE (1989)].

Normalmente esses óxidos protetores são: Al_2O_3 (ponto de fusão 2046 °C), Cr_2O_3 (ponto de fusão 2430 °C) ou, às vezes, SiO_2 que depende da disponibilidade do oxigênio. Há ligas que formam duas camadas distintas de óxidos protetores. Esse é o caso de liga Ni-Cr-Al que possui a camada externa de Cr_2O_3 e a interna de Al_2O_3 , como ilustrado na **Figura 2.7**. [SZAKÁLOS (2004)].

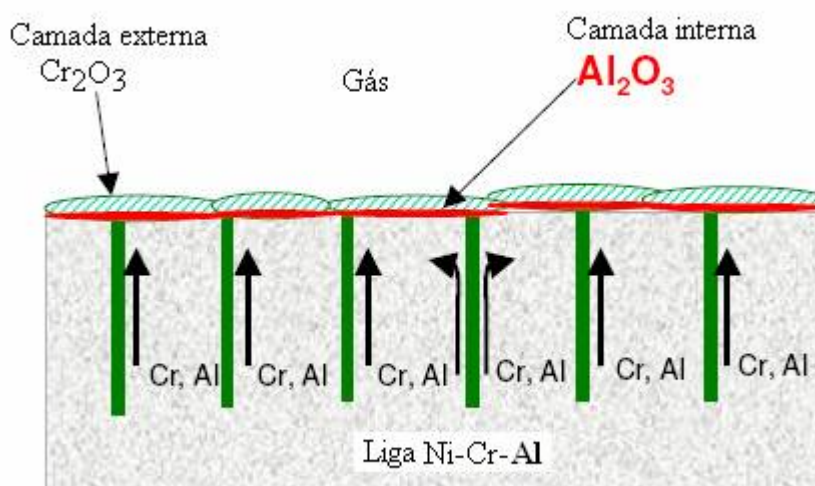


Figura 2.7 – Aspectos de superfície de uma liga M-Cr-Al onde todos os componentes formam óxidos estáveis JACOBI (2004-b).

¹⁶ Devido ao seu poder ferritizante, pelo fato de formar ligas excessivamente frágeis e por prejudicar sua soldabilidade, o teor de Si deve ser limitado.

A camada de Cr_2O_3 pode ser formada sobre os aços ferríticos com teores de Cr superiores a 11 % ($\text{Cr} > 11\%$) e nos austeníticos com $\text{Cr} > 17\%$, sempre a baixas pressões de oxigênio ($p\text{O}_2$) [PALASANTZAS et al. (2004)]. A camada de Cr_2O_3 , no entanto, apresenta limitações. Ela tem uma tendência à volatilização devido a ciclos térmicos (ciclo carburizante/oxidante). Pode ser grande inibidora contra a carburização a temperaturas entre 800 e 1000 °C [YIN (2005)]. Por outro lado, segundo YIN (2005) quando exposto a uma temperatura superior a 1050°C, e o potencial de oxigênio se torna baixo, o Cr_2O_3 se converte em carboneto de Cr (Cr_7C_3 ou Cr_3C_2). A camada de Cr_2O_3 é susceptível falhar pelo aparecimento de trinca e a ocorrer descascamento na fluência e ciclos térmicos. Devido a essas limitações outras como Al_2O_3 e SiO_2 têm chamado atenção aos pesquisadores [WANG&CHEN, 2004; WANG et al. (2003)].

A alumina é termodinamicamente mais estável. É efetiva contra a carburização em temperaturas superiores a 1050°C, quando a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) se torna menos protetora devido à tendência à volatilização de Cr_2O_3 . Recentemente tem-se investigado também óxidos como ZrO_2 , CeO_2 (terras raras) embora envolvam elevados custos. Nesse caso, a formação da superfície protetora pode ser alcançada pelos vários processos de pré-tratamentos [WANG&CHEN (2004), WANG et al. (2003)].

Muitos estudos [SZAKÁLOS et al. (2006), SZAKALOS (2004)] mostram que a combinação de alumínio e cromo em ligas à base de níquel e à base de ferro resulta em longos períodos de incubação em condições severas de erosão metálica. Vale ressaltar que o óxido de cromo e alumina que se formam sobre os aços com alto teor de Al ou Cr ambos, em atmosferas carburizantes, retardam a deposição de coque, ou seja, o coque não adere [ANDO et al. (1989)].

2.1.6 Camada de Al_2O_3 e a carburização

O alumínio é um metal altamente reativo principalmente com o oxigênio, o qual gera um óxido, geralmente chamado alumina (Al_2O_3). A alumina é um composto cerâmico de muitas aplicações em engenharia devido a sua utilização a altas temperaturas e meios agressivos mantendo assim por muito tempo suas propriedades químicas, elétricas e mecânicas. Possui inúmeras aplicações, como

refratários, abrasivos, revestimentos, retardador de chamas, isolante magnético, biomédica, etc., além de seu baixo custo, uma vez que pode ser formada usando um número de métodos de fabricação, dos quais se inclui o PTA.

O Al_2O_3 e Cr_2O_3 são termodinamicamente estáveis para pressões de PO_2 entre 10^{-36} à 10^{-20} atmosferas (temperaturas 400-800°C) [ALBERTSEN (2007)]. A alumina¹⁷ pura pode ser utilizada em atmosferas oxidantes e redutoras a 1925°C. O peso perdido no vácuo alcança de 10^{-7} to 10^{-6} g/cm².s acima de 1700° à 2000°C. Nessas temperaturas, resiste a ataques de todos os gases exceto do flúor úmido e é resistente a todos os reagentes comuns exceto ácido hidrofúorídrico e ácido fosfórico. Ataques a elevadas temperaturas ocorrem na presença de vapores de álcalis de metal a baixos teores de pureza [SZAKÁLOS (2004), WANG&CHEN (2004)]. A Camada de alumina é efetiva contra a carburização a atmosferas acima de 1050 °C [WANG&CHEN (2004)]. Aceita-se, largamente, que os materiais estruturais podem formar uma camada contínua, protetora e aderente de alumina com boas propriedades e estabilidade a altas temperaturas.

A camada de Al_2O_3 é formada quando o teor de alumínio na liga é suficientemente elevado. Uma característica da camada de Al_2O_3 é que se for removida forma-se novamente outra. Isso explica, por exemplo, o fato dos fornos usados na produção de etileno de ligas serem à base de Fe-Cr-Ni, com elevado teor de alumínio. Nesse caso a resistência à carburização é confiada à camada protetora e na resistência intrínseca da liga contra a difusão do carbono e formação de carboneto [WANG&CHEN (2004)]. A alumina se forma conforme as equações:



O alumínio não forma somente uma camada pura de alumina (Al_2O_3), como já visto anteriormente. As diversas formas que a alumina pode se apresentar são

¹⁷ Propriedades físicas, ponto de fusão 2046°C, densidade aparente 0,7-0,9 (g/cm³), condutividade térmica 0.004-0.10 (cal/s-cm°C), PH 7-9, cristalografia: hexagonal, peso molecular, 101.94 (g/mol.), Energia livre de formação, ΔG_f° -1582.4 (kJ.mol⁻¹)

[GRABKE (1999); LANG et al. (2004)]: α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 . A formação dos diferentes tipos de óxidos de alumínio depende fundamentalmente das condições a que foram expostos, ou seja, temperatura e disponibilidade de oxigênio. A alumina, que forma até aproximadamente $120\text{ }\mu\text{m}$, conforme ilustrado na **Figura 2.8**, aparece com grande variedade de formas cristalográficas.

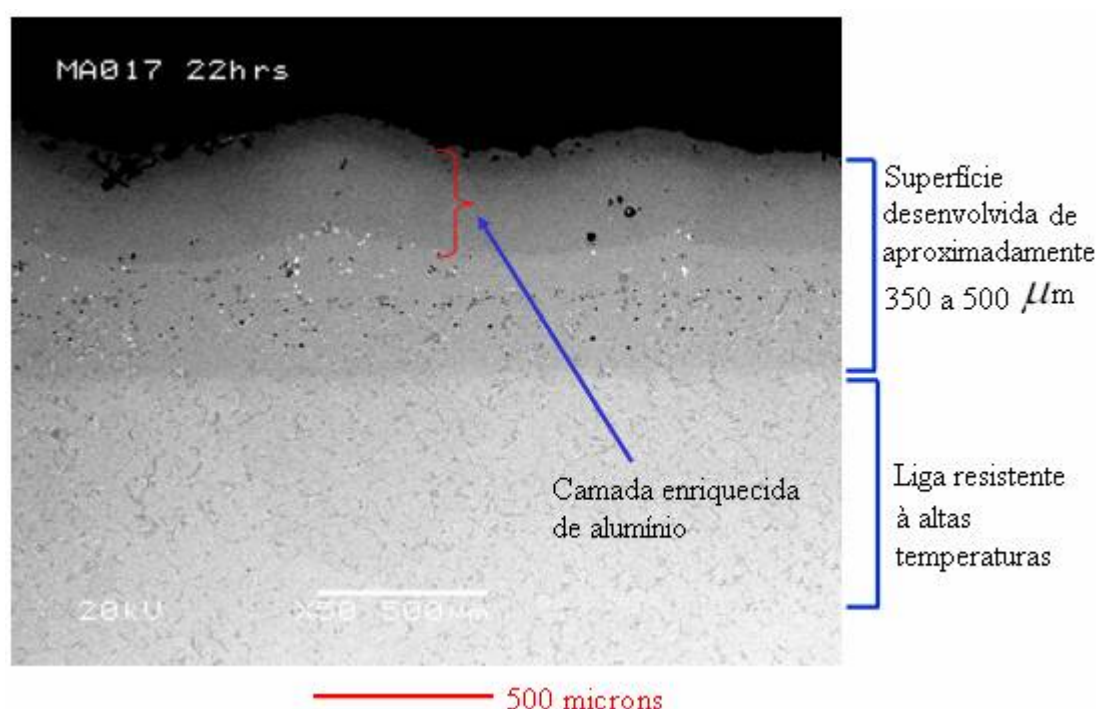


Figura 2.8 – Espessura da camada de alumina [LIN&TSAI (2003)].

Na presença de água ou umidade pode ocorrer o aparecimento de diferentes formas dos óxidos hidratados ou hidróxidos. Esses compostos podem apresentar-se em formas cristalinas ou amorfas. Diversos pesquisadores observaram experimentalmente, considerando-se os diferentes potenciais de redução, que metais com potenciais de redução menores têm maior tendência a transferirem seus elétrons em presença de água e oxigênio, formando, portanto, seus respectivos óxidos. Esses podem melhorar significativamente a resistência à carburização. Esse é o caso de Al_2O_3 [SZAKALOS et. al. (2004)].

A estabilidade química da alumina está relacionada, basicamente, pela sua reação com o oxigênio contido no ar. Na **Figura 2.9** está ilustrada a estabilidade dos principais óxidos. O gráfico mostra que a alumina é termodinamicamente mais estável que o óxido de cromo.

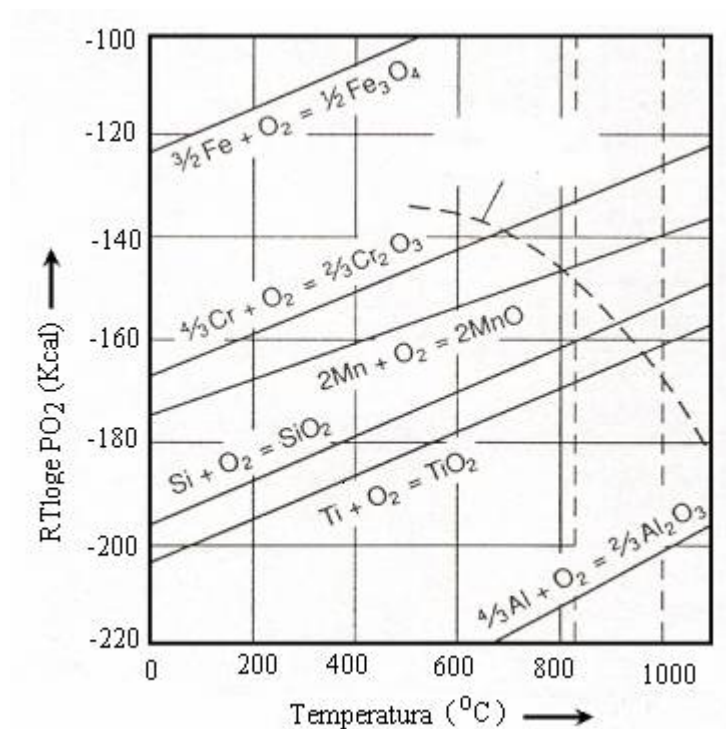


Figura 2.9 – Gráfico de estabilidade de diferentes tipos de óxidos [LAI (1990)].

YAMADA et al. (2000) constatou que na liga Fe-Cr-Ni- Al, a camada aderente superficial de alumina se forma a 1050°C na presença do ar. Nas ligas FeCrAl e NiCrAl, em geral se acredita que as temperaturas próximas de 540°C são muito baixas para a formação da camada de alumina. Isso, segundo SZAKÁLOS (2004) é verdade em atmosferas com alta pressão parcial do oxigênio. No entanto, às baixas pressões parciais, como em baixa pressão do vapor de água (10^{-5} bar), o óxido rico em Al pode ser formado a 560°C.

2.1.7 Permeabilidade do carbono na matriz do metal

Ao níquel é atribuída a melhoria na resistência ao choque térmico à fadiga térmica e, principalmente, à carburização, uma vez que, à medida em que se aumenta o teor de Ni, a solubilidade e a difusividade de carbono na liga diminuem [SILVEIRA (2002)]. A solubilidade e a difusividade do carbono foram investigados de ligas Fe-Ni à 1000°C. Os resultados são mostrados na **Figura 2.10**.

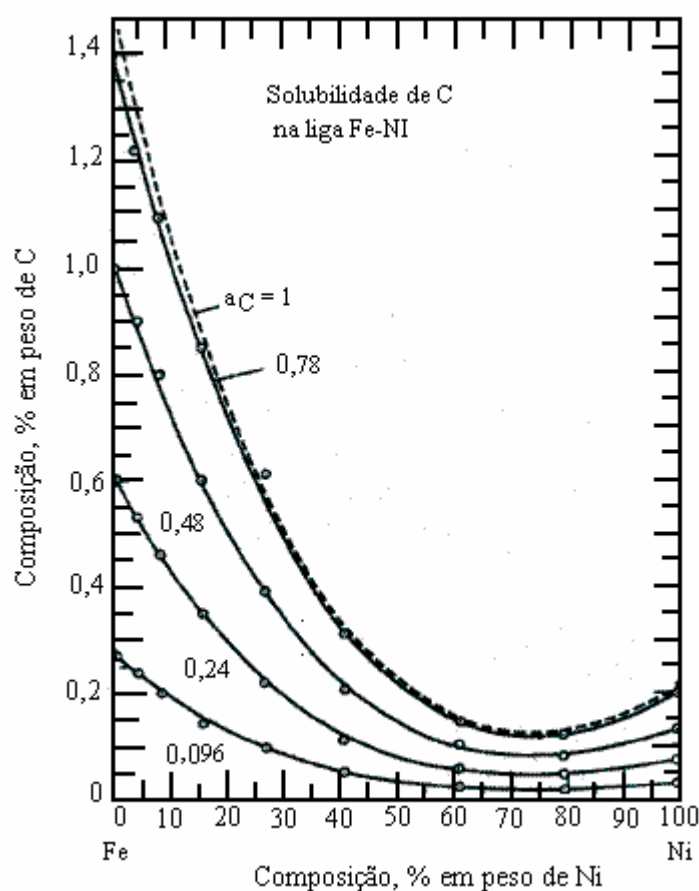


Figura 2.10 – Solubilidade e difusividade do carbono na liga Fe-Ni à 1000°C [BOSE&GRABKE(1978) *apud* TOH (2002)].

Os resultados, **Figura 2.10** mostram que ambos os parâmetros decrescem com o crescimento dos teores do níquel e alcançam o mínimo a aproximadamente, 70 a 80% do níquel. Para altos teores de níquel, há um pequeno aumento da solubilidade e da difusividade [TOH (2002)].

As ligas do sistema Fe-Ni-Cr (%Ni>%Cr) geralmente possuem estruturas mais estáveis que as ligas do sistema Fe-Cr-Ni. Devido aos teores mais elevados de Ni que as ligas do grupo Fe-Ni-Cr apresentam, e, considerando-se o papel deste elemento como estabilizador da austenita é normalmente, afastada a possibilidade de formação de fases fragilizantes decorrentes da exposição desses materiais a altas temperaturas. A solubilidade e a difusividade do carbono foram investigados de ligas Fe-Ni à 1000°C.

2.1.8 Carburização e intermetálicos

Os intermetálicos são compostos que pertencem a uma classe de materiais que consistem na fase ordenada de dois ou mais elementos metálicos onde as diferentes espécies atômicas ocupam locais específicos no reticulado cristalino. As suas redes atômicas freqüentemente são diferentes dos metais que os compõem. Os intermetálicos são reconhecidos como a principal fase endurecedora da matriz das superligas. São aplicáveis a ambientes de altas temperaturas como é o caso de revestimento para a indústria petrolífera resultando da pequena mobilidade de discordâncias [BOSE (1995), GRABKE (1999); LEE, et al. (1999), PIESLAK et. al. (2006), WANG&CHEN (2004)]. Os intermetálicos são, em geral, duros e frágeis. São aplicáveis como materiais estruturais a alta temperatura ou materiais de revestimentos. Nas superligas, os intermetálicos precipitam-se na forma de finas partículas na matriz austenítica. [GRABKE (1999); LEE, et al. (1999); BOSE (1995)]. Esses materiais, devido a possibilidade de combinarem propriedades tais como resistência mecânica, à oxidação e à corrosão, baixa densidade e excelente relação peso/propriedades, combinam excelentes propriedades frente a corrosão e ao desgaste vêm, atualmente, atraindo a atenção de numerosos grupos de pesquisas, principalmente contra fenômenos de carburização e erosão metálica [PIESLAK et. al. (2006), WANG&CHEN (2004)].

Entre os intermetálicos os de maior interesse e os mais estudados¹⁸ nas últimas décadas destacam-se aqueles à base de alumínio¹⁹, os chamados aluminatos de níquel presentes no diagrama de equilíbrio Níquel-Alumínio da **Figura**

¹⁸ Intermetálicos à base de ferro (Fe₃Al, FeAl), titânio, (Ti₃Al e TiAl) níquel (Ni₃Al e NiAl).

¹⁹ Número atômico: 13; ponto de fusão 660°C, ponto de ebulição 2.467°C, densidade 2,7 g/cm³, raio atômico 1,43Å.

2.11., considerados como promissores para serem utilizados, em escala industrial [GRABKE (1999); LEE et al. (1999); BOSE (1995), WANG&CHEN (2004)].

Os aluminatos, por outro lado, também possuem como característica principal a formação de uma camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) com baixa porosidade e estável a altas temperaturas. Essas propriedades os tornam atrativos em processos que impõem meio quimicamente agressivos [LU et al. (2004), BOSE (1995)].

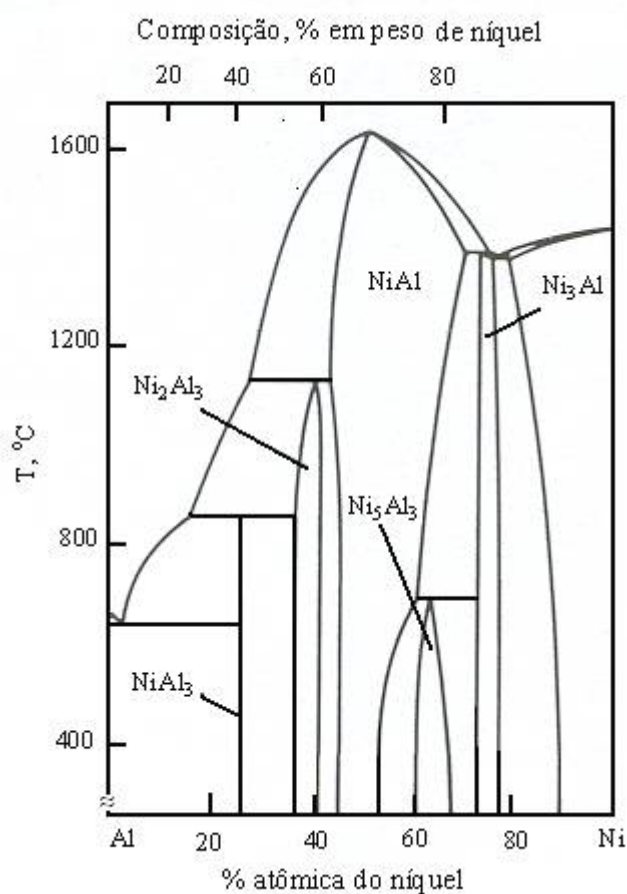


Figura 2.11 – Diagrama de equilíbrio Níquel-Alumínio [BOSE (1995)].

O diagrama binário Ni-Al contém cinco compostos intermetálicos (Al_2Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , NiAl e Ni_3Al). No entanto, os dois aluminatos mais significativos no sistema Ni-Al são Ni_3Al e NiAl que têm recebido mais atenção como estruturas potenciais. Esses compostos possuem alta temperatura de fusão, baixa densidade e podem ser utilizados, em escala industrial, em inúmeras aplicações [DEY (2003)].

2.1.9 Intermetálico Ni₃Al

O composto intermetálico Ni₃Al (γ'), com parâmetro de rede é de 0,357nm, é o mais extensivamente estudado entre os compostos intermetálicos. Tem recebido considerável atenção como um potencial liga estrutural devido à baixa densidade, alto ponto de fusão, boa condutividade térmica e excelente resistência à oxidação (até 1100°C) [BARRICANAL et al. (2006)]. A estrutura do cristal Ni₃Al é ordenada cúbica. A sua estrutura é conhecida por L1₂ * derivada da estrutura cristalina CFC [TOMIHISA et al. (2002)]. Alguns trabalhos mostram que Ni₃Al pode ter pequena quantidade de tetragonalidade quando presente em certas ligas à base de níquel. A tetragonalidade no retículo cristalino B2 pode também desenvolver como um resultado da formação das ligas.

As maiores vantagens de aluminóides de níquel em particular Ni₃Al (γ') incluem: i) resistência à oxidação e carburização em atmosferas oxidantes e redutoras (até 1100°C); ii) resistência à fadiga superior àquelas apresentadas por superligas à base de níquel, resultando na eliminação de partículas de carbonetos; iii) resistência à fluência superior; iv) excelente resistência ao desgaste em temperaturas acima de 600°C. v) Mantém ordenado até a temperatura de fusão de (1390°C) [ADEVA (1999)]. Todas estas propriedades recomendam Ni₃Al para emprego como revestimentos de tubulações de petróleo de refinarias, turbinas de gás etc.

2.1.10 Intermetálico NiAl

O intermetálico ordenado B2 NiAl tem atraído também grande atenção na indústria petroquímica para aplicações que exigem alta temperatura por causa de sua relativa baixa densidade, alto ponto de fusão e excelente resistência à oxidação [LEE et al. (1999)]. O interesse deste intermetálico para aplicações estruturais a alta temperatura deve-se pelo fato de possuir a estrutura ordem tipo B2, uma temperatura de fusão de 1638°C, baixa densidade (6g/cm³), alto módulo de elasticidade (1896 Pa), e uma elevada solubilidade para um terceiro elemento que produza reforço adicional e uma elevada resistência à oxidação. LEE et al. (1999) YAMADA et al (2000).

2.2 LIGAS À BASE DE NÍQUEL E A CARBURIZAÇÃO

As crescentes exigências de materiais resistentes à corrosão e ao calor têm resultado no desenvolvimento de novas ligas de níquel (ponto de fusão 1453°C), bem como de novas técnicas que possibilitem a sua fabricação. O níquel puro possui boa combinação de propriedades [GREGORI (2003)]: i) boa resistência à corrosão e à oxidação, em diversos meios; ii) boa resistência mecânica e, iii) elevada ductilidade, mesmo a temperaturas muito baixas. A matriz de níquel é austenítica de estrutura cristalina CFC (cúbico de face centrada) e pode ser endurecida por: i) por solução sólida; ii) por precipitação. O níquel pode dissolver uma grande quantidade de elementos de liga e ainda manter sua estrutura austenítica. Estudos mostram que as superligas de níquel melhoram a resistência à corrosão. As superligas à base de níquel, todas elas são com estrutura austenítica, geralmente possuem maior resistência a altas temperaturas que os aços de baixa liga e os aços inoxidáveis.

Estudos [GREGORI (2003)] mostram que as superligas à base de níquel superam aos aços inoxidáveis em resistência mecânica, especialmente a temperaturas superiores a 650°C. Pelo fato por formarem camadas de óxidos e devido à formação de intermetálicos abre uma possibilidade de desenvolvimento de ligas resistentes à carburização. A presente seção se ocupa de ligas de níquel e o potencial dessas ligas na resistência à carburização.

2.2.1 Principais propriedades de ligas de níquel

Entre as ligas de níquel destacam-se a Ni-Cr-Mo (família Hastelloy-C introduzidas em 1931) que consiste de uma larga família de ligas usadas em processamento químico, devido a excelente resistência ao calor e corrosão. Essas ligas têm uma composição com o níquel entre 52-60%, 15-31 % Cr, 9-16 %Mo e pequenas adições de elementos de liga, como ferro e tungstênio.

Os principais mecanismos responsáveis pelas notáveis propriedades das superligas são: endurecimento por precipitação e endurecimento por solução sólida. Nas superligas à base de níquel, tipicamente, as fases que estão presentes são: i) a matriz austenítica com uma solução sólida intersticial e substitucional; ii) a fase ordenada γ' - Ni₃(Al,Ti), e , iii) carbonetos (MC, M₆C, M₇C₃ e M₂₃C).

Apesar da boa estabilidade das superligas à base de níquel quando submetidas a altas temperaturas, elas podem degradar. As formas mais comuns são: i) oxidação intergranular, que afeta diretamente o comportamento em relação à fadiga térmica; ii) carbonização. Ocorre a formação de carbonetos complexos pela combinação do carbono com outros elementos de liga presentes em solução sólida; iii) depleção de elementos de liga. Usualmente, ocorre uma maior modificação da composição química no interior do revestimento que na superfície; iv) contaminação. Ocorre principalmente em ambientes que contêm altas concentrações de enxofre. Forma-se primeiramente uma camada de Cr_2S_3 e caso o ataque continue, poderá formar um eutético $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ de baixo ponto de fusão (645°C).

2.2.2 Composição química e microestruturas das superligas

As superligas de níquel estão entre os materiais metalúrgicos mais complexos. De uma forma geral, as superligas são constituídas por uma matriz de estrutura CFC (γ) e fases secundárias. As fases secundárias podem ser [GREGORI (2003)]: i) intermetálicos (γ'). A fase intermetálica (γ') forma-se quando da presença de Al e Ti, segundo a relação $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, ocorrendo na forma de precipitados coerentes com a matriz. A fina dispersão destes precipitados é a principal responsável pelas boas propriedades mecânicas obtidas em altas temperaturas;

ii) carbonetos. Carbonetos são combinações químicas binárias de carbono e metais com grande interesse industrial. A presença de carbonetos é freqüente nas ligas de níquel, conferindo a essas ligas maior resistência mecânica. Nas aplicações em altas temperaturas é importante a estabilidade dos carbonetos, sendo comum para esta finalidade, as adições de Nb, Ti, Zr, Ta, Mo e W responsáveis pelo refino da rede de carboneto. Adicionalmente o Ni, W, Mo e Mn atuam também como endurecedores por solução sólida, aprimorado, ainda que de modo secundários as propriedades mecânicas. Podem ser utilizados como revestimentos em indústria petroquímica. O estudo de aplicação de carbonetos como camada anti-corrosiva está baseado em suas propriedades mecânicas e químicas. Estes materiais também favorecem sua aplicação como camadas de aplicações de altas temperaturas [PONTE, et al. (2001)].

A distribuição dos carbonetos de forma dispersa em contornos de grão resulta em melhores comportamentos de liga em altas temperaturas. Este efeito deve-se à maior dificuldade de escorregamento entre os contornos de grãos quando da presença dos carbonetos. Na **Figura 2.12**: está apresentada a micrografia de fases secundárias e na TABELA II.2 as principais propriedades.

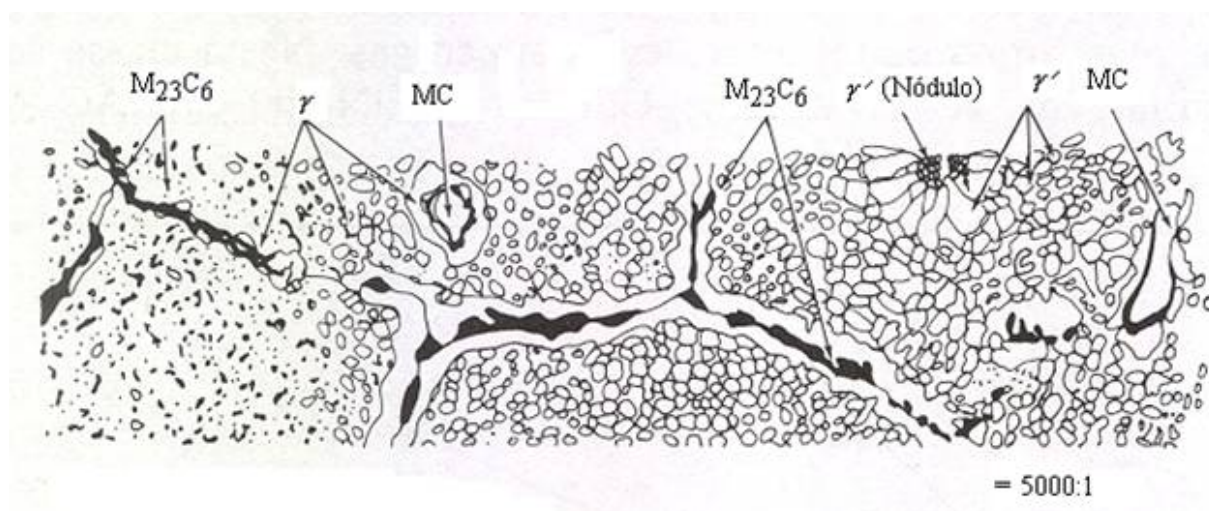


Figura 2.12 – Micrografia de principais fases secundárias de uma liga à base de níquel: intermetálicos, carbonetos [ASTM]

TABELA II.2 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS FASES SECUNDÁRIAS PRESENTES NAS LIGAS À BASE DE NÍQUEL

Precipitados	Estrutura	Morfologia	Composição
γ'	CFC	Esfera	$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$
γ''	Corpo tetragonal centrado	disco	Ni_3Nb
Laves	Hexagonal compacto	globular	$(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Nb}$
Eta (η)	HC	Plaquetas ou celular	Ni_3Ti
Delta (δ)	Ortorrômico	agulha	Ni_3Nb

Podem estar presentes outras fases indesejáveis como: i) σ (fase sigma), FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo; ii) η (fase eta - hexagonal ordenada Ni_3Ti); O γ' , $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$, retarda a formação de Ni_3Ti ; iii) δ (fase delta) - Ni_3Nb ortorrômbico, composto intermetálico em superligas à base de Ni e Fe-Ni; iv) μ - (fase mü) Co_7W_6 , $(\text{Fe, Co})_7(\text{Mo, W})_6$ e v) fases de Laves (Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Co_2Ti), etc.

As superligas à base de níquel, pelo fato por formarem camadas de óxidos e devido à formação de intermetálicos abre uma possibilidade de desenvolvimento de ligas resistentes à carburização, como mostra a **Figura 2.13**.

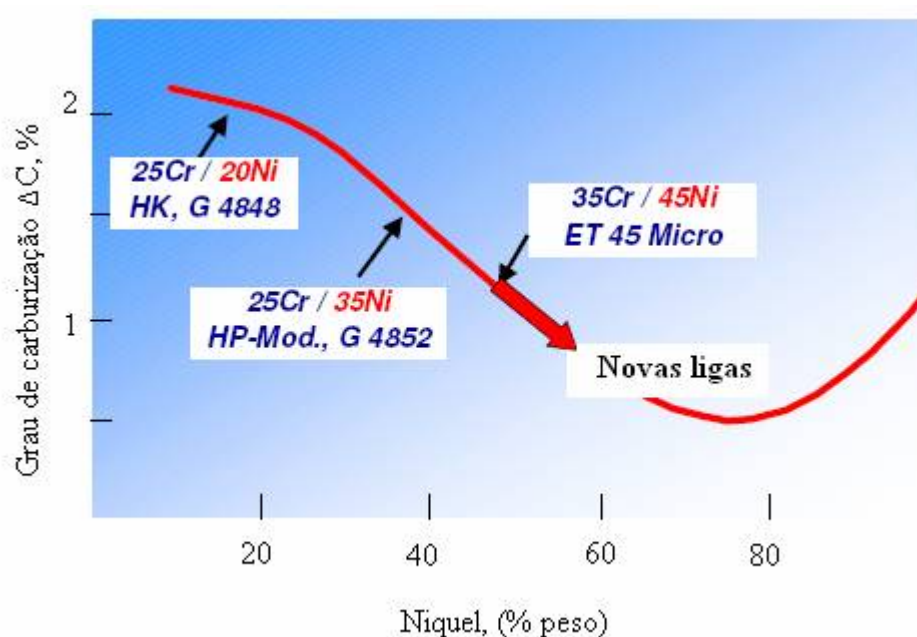


Figura 2.13 – A carburização como função do teor do níquel [JAKOBI (2003 b)].

2.3 EROSÃO METÁLICA

A carburização é frequentemente confundida com outro mecanismo de dano também associado ao ingresso de carbono no material denominado *metal dusting*, ou erosão metálica. A erosão metálica (doravante EM) resulta na catastrófica carburização ou grafitização de aços e ligas metálicas ferrosas, ligas à base de Ni ou Co em atmosferas fortemente carburizante. A erosão metálica é uma séria limitação dos materiais usados em unidades petroquímicas. Os fatores que afetam a erosão metálica, e os princípios termodinâmicos e cinéticos serão revistos nesta seção.

2.3.1 Características gerais

A erosão metálica (EM) ou carburização catastrófica foi definida pela *NACE annual Conference* (1963) – (*National Association of Chem. Engineers – the corrosion society*) como a desintegração do metal e ligas em partículas do metal, óxido e grafita, podendo ser localizada, sob forma de pites, ou generalizada. A EM é geralmente observada num intervalo de temperatura entre 350 a 900°C para atividade de carbono ($a_c > 1$), em ambientes fortemente carburizantes ou, mais comumente, em atmosfera carburizante e seletivamente oxidante. Nesta faixa de temperatura, o aumento do teor de carbono se restringe à região próxima da superfície exposta ao meio, promovendo a supersaturação da matriz, o que por sua vez, dá origem à formação de carbonetos de ferro nas ligas ferrosas [ALBERTSEN (2007), COREÑO-ALONSO (2004), HAN et al. (2005), LIN&TSAI (2003), NISHIYAMA et. al. (2006), SCHENEIDER (2002)].

O fenômeno de corrosão catástrófica pode ser entendida como uma etapa final da carburização. A EM pode se manifestar como um ataque uniforme sobre a liga metálica na ausência da camada protetora de óxido ou falha dessa camada, como ilustrado na **Figura 2.14**.

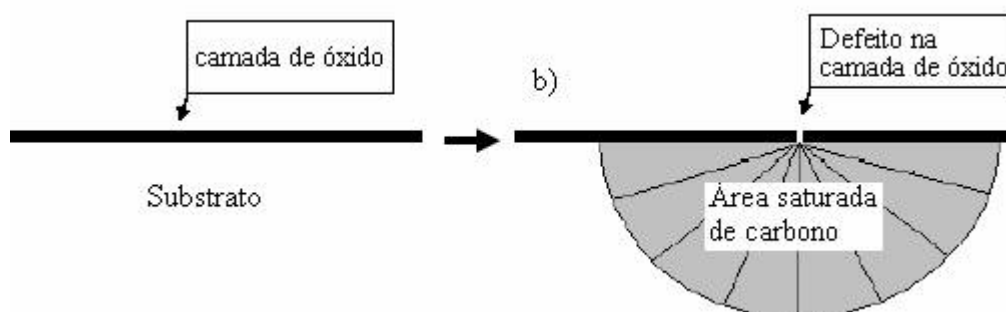


Figura 2.14 – Ilustração da difusão equidistante do carbono a partir de um defeito da camada de óxido que resulta na supersaturação da região hemisférica com carbono [BACKER & SMITH (2006)].

ALBERTSEN (2007) propôs um modelo para ilustrar o fenômeno de erosão metálica de uma liga à base de níquel (**Figura 2.15**). Essa Figura, esquematicamente, mostra a falha da camada de óxido na superfície que, em seguida, forma um pite hemisférico. Essa pite cresce para o interior da liga. Nota-se a constante regeneração da camada de óxido. No entanto, conforme o pite cresce surgem carbonetos que se desintegram e são arrastados pelo fluxo de gás. Para contornar essa situação, para além da formação das camadas externas de óxidos, o presente trabalho propõe a precipitação de intermetálicos que se espera que estabilize a matriz austenítica de níquel e a disponibilizar o alumínio para a formação de óxido.

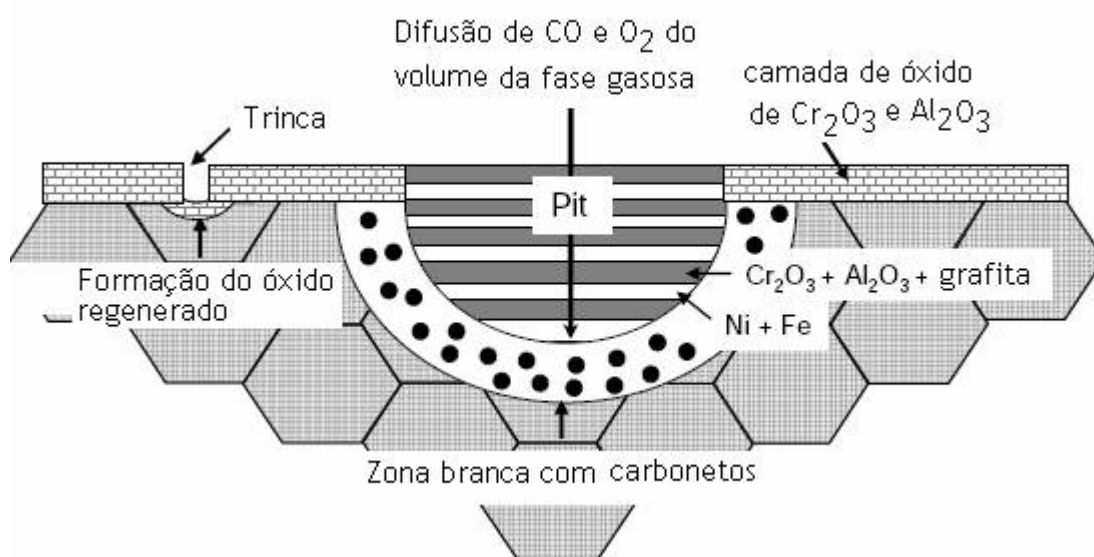


Figura 2.15 – Modelo de erosão metálica de uma liga à base de níquel envolvendo precipitados de carbonetos, óxidos e grafitas [ALBERTSEN (2007)].

O fenômeno de erosão metálica é observado em vários equipamentos industriais que operam a altas temperaturas. No caso específico de tubulações de unidades petroquímicas, a deposição de coque reduz a atividade de carbono para a unidade. A continuidade do processo ocasiona a desintegração do material, dando origem a perda de espessura significativa. Essa perda de espessura da tubulação pode ser localizada, sob forma de pites hemisféricos, ou generalizada, quando a velocidade do gás de processo é alta [Di GABRIELE et al. (2007); YIN, 2004; PIPPEL et al. (2003)], como mostrado na **Figura 2.16**.

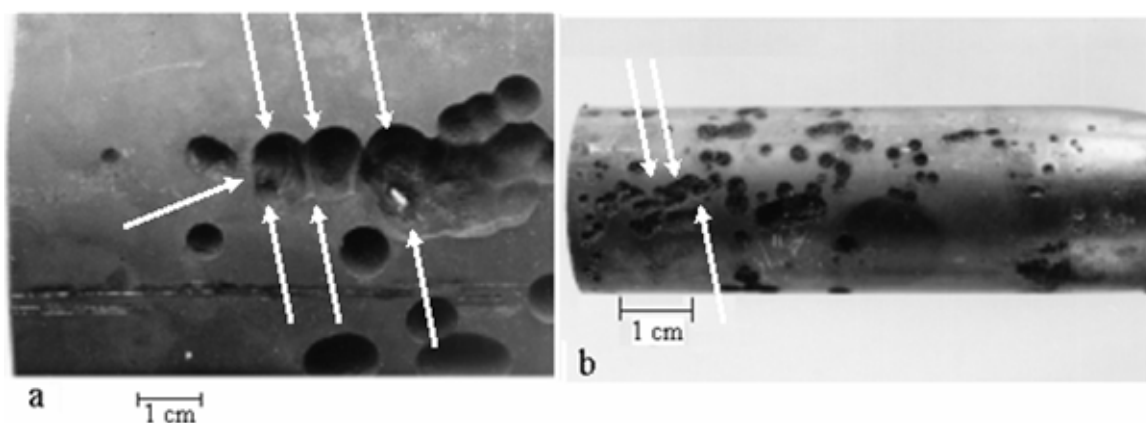


Figura 2.16 – Aspecto da erosão metálica, $a_c > 1$, do aço austenítico 15Cr-35Ni GRABKE (2002.)

GRABKE, em 1995, desenvolveu um modelo que procura explicar o fenômeno de EM numa liga ferrosa [COREÑO-ALONSO (2004); ZHANG et al. (2003); BIEHL (2002); TOH (2002)].

Esse modelo considera uma liga à base de ferro, que formou a camada Cr_2O_3 de proteção, exposta na presença de gases $\text{CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ a temperatura de operação entre $450 - 650^\circ\text{C}$. Segundo esse modelo, a deterioração do material, por erosão metálica, nesse caso pode se processar da seguinte maneira:

1. falha da camada passivadora de óxido;
2. ingresso do carbono, ocorrendo a formação interna de carbonetos do tipo M_7C_3 e M_{23}C_6 ;

3. com o passar do tempo, $a_C > 1$, ocorre adsorção e decomposição do gás rico em carbono sobre a superfície conduzindo a supersaturação da matriz metálica por carbono.
4. o ferro do metal da matriz reage com o carbono precipitando o carboneto de ferro - Fe_3C (cementita metaestável) na superfície e nos contornos de grãos de acordo com a reação: $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$;
5. deposição de grafita a partir do gás na atmosfera do reator sobre a austenita que se encontra na superfície;
6. a $a_C = 1$ a cementita não dá estabilidade termodinâmica, decompondo-se e formando grafita e partículas metálicas (fenômeno de grafitização) de acordo com a reação: $\text{Fe}_3\text{C} = \text{C}(\text{grafita}) + 3\text{Fe}$;
7. aumento na deposição da grafita;

A situação anteriormente descrita está representada na **Figura 2.17**.

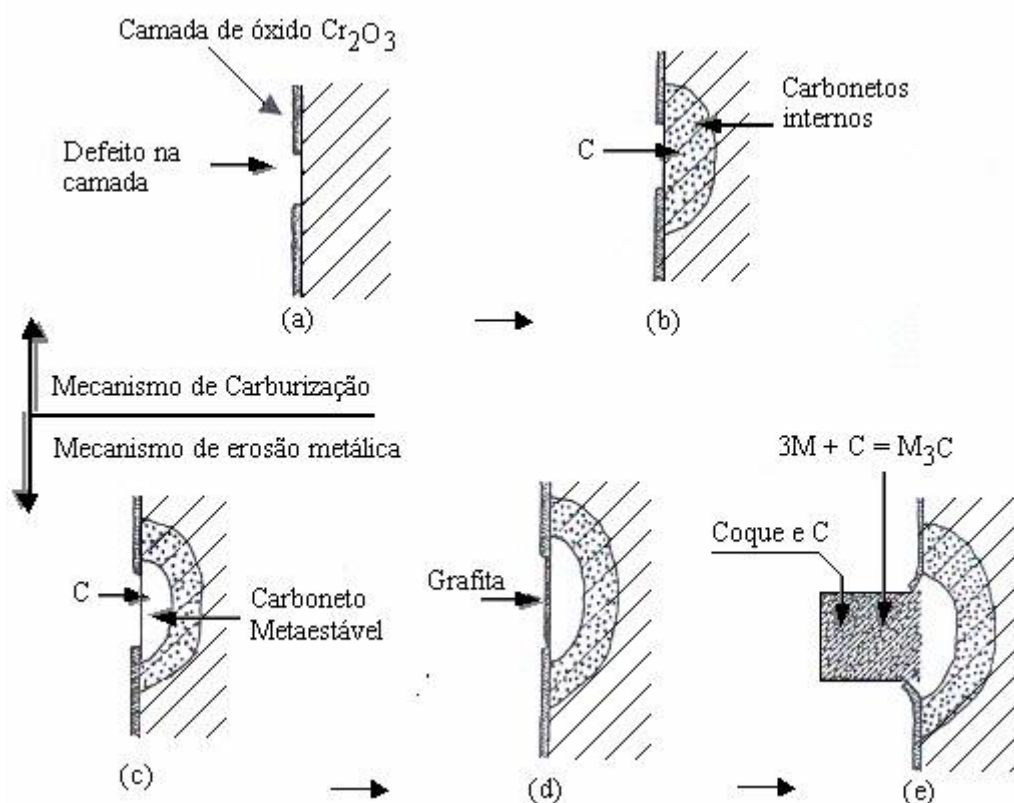


Figura 2.17 – Modelo esquemático da erosão metálica sobre Cr_2O_3 [GRABKE (1995) apud TOH (2002)]

A EM é um fenômeno considerado traiçoeiro a partir do momento que é iniciado. O processo pode causar falha repentina dos materiais [LIN&TSAI (2003)]. Na **Figura 2.18** estão resumidas as etapas do mecanismo de falha por carburização e por erosão metálica em função de unidade de tempo (meses).

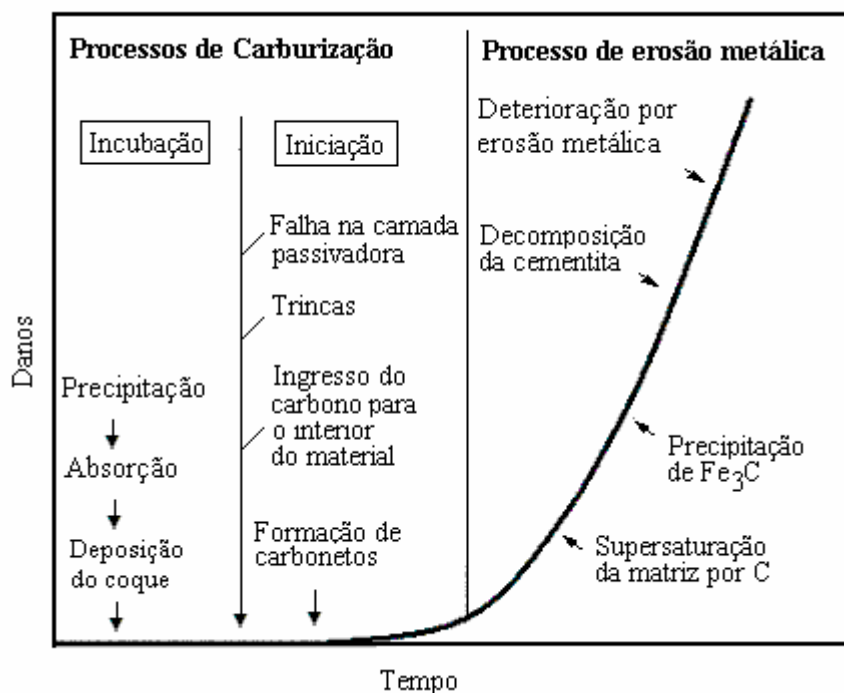


Figura 2.18 – Processo de falha de uma estrutura a partir da existência de um defeito.

2.3.2 Mecanismos e força motriz da erosão metálica

SZAKALOS [SZAKÁLOS, et al, (2005); SZAKÁLOS, (2004)] apresenta uma classificação do fenômeno de erosão metálica (EM) que ocorrem em ligas à base de níquel e aços inoxidáveis austeníticos e os denotou em Tipo I, Tipo II, Tipo III e IV.

- **O Tipo I** envolve a decomposição metaestável da cementita. Esta foi descrita por Hochman et al.(1976) e mais tarde detalhada por GRABKE(1998)²⁰.
- **O Tipo II** pode ser descrita como a desintegração da fase supersaturada de carbono pela grafitação interna e foi descrita HULTGREN e HILLERT (1953)²¹ e detalhada por PIPPEL e colaboradores (1995).

²⁰ H.J. Grabke, **Metal dusting of low- and high-alloy steels**, Corr., Vol. 51, 9, p.711-720 (1995); H.J. Grabke, **Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting**, Mat. and Corr., Vol. 49, p.303-308 (1998).

▪ O **Tipo III** ocorre em aços de alta liga e ligas à base de níquel. Este tipo envolve a oxidação seletiva do carboneto com a liga, isto é, exceto o carboneto de ferro. Normalmente, são carbonetos ricos em Cr. A carburização do material com altos elementos de liga no meio contendo oxigênio, como CO ou H₂O, podem, simultaneamente, oxidar elementos de liga como Cr, Mn, Si e Al. Este é um caso específico aplicado a ligas à base de níquel.

▪ O **Tipo IV**, que é apresentado por SZAKÁLOS [SZAKÁLOS, et. Al. (2005); SZAKÁLOS, (2004)] envolve a ocorrência simultânea dos tipos anteriores. Assim, a formação de nanotubo de carbono, pode ser descrito como uma fragmentação continuada dos produtos de corrosão. Raramente há somente um mecanismo de erosão metálica atuando sobre aços ou ligas à base de Ni e Co. Por exemplo, os tipos II e III operam em conjunto sobre os aços austeníticos e ligas à base de níquel. Os resultados significativos de SZAKÁLOS, (2004) estão resumidos na TABELA II.4

TABELA II.3 - TIPOS DE MECANISMOS QUE OPERAM SOBRE CERTAS LIGAS CONFORME SZAKÁLOS

<i>Tipo de liga</i>	<i>Especificação comercial</i>	<i>Tipo de Mecanismos</i>
Fe	Ferro ultra puro	II+I
FeCr	TP446, 26Al AC	III+II+I
FeCrAl	APM, OC404	III+II
FeNiCr	AISI 304L, 253MA	III+II
NiFeCrAl	Liga 602 CA	III+II

Fonte: SZAKÁLOS (2004)

GRABKE, em 1995, propôs que o mecanismo é, fundamentalmente semelhante aos do modelo do ferro e aços de baixa liga, mas, nesse caso, devido a existência da camada contínua e protetora de Cr₂O₃, o mecanismo é mais complexo. Na **Figura 2.19** a EM começa uma vez que ocorre a falha na camada de óxido

²¹ A. Hultgren, M. Hillert, **Betingelser för bildning av cementit vid uppkolning av nickelstål**, Jernkont. Ann. 137:7 (1953).

(supondo que a camada formada seja Cr_2O_3) [HAN et al., 2003]. O carbono difunde para dentro da liga via defeito da camada. Isto leva à formação de carbonetos como MC, M_{23}C_6 e M_7C_3 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$). Quando a matriz do metal se tornar supersaturada com o carbono, a erosão metálica se processa por um dos dois mecanismos: i) grafitação direta, como é o caso das ligas à base de níquel, ou ii) decomposição da cementita, como é o caso de ligas à base de ferro. A proposta inclui as seguintes etapas principais: i) carburização e formação de carbonetos M_7C_3 ricos em Cr (zona cinza) e carbonetos de M_{23}C_6 nos contornos de grãos; ii) formação da cementita metaestável $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ na matriz esgotada de Cr, seguido de decomposição de cementita (Tipo I) e/ou fragmentação direta por grafitação (tipo II). O produto da corrosão, desse modo poderia ser cementita ou partículas de Fe/Ni, grafita e partículas de carbonetos ricos em Cr. li) oxidação dos produtos de corrosão no coque.

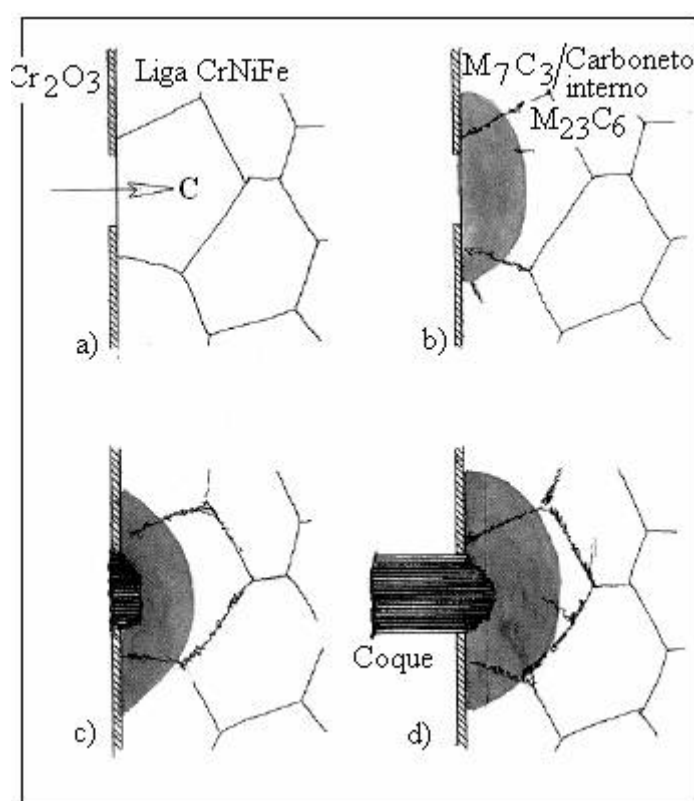


Figura 2.19 – Representação esquemática do mecanismos de EM sobre aços de alta liga e ligas CrFeNi [GRABKE (2003)²² apud SZAKÁLOS (2004)].

²² H.J. Grabke, "Metal Dusting", Mat. Corr., Vol 54, No. 10, pp. 736-746, (2003).

Essa nova sistematização para classificar a EM em função de mecanismo se justifica por possibilitar um melhor entendimento sobre a esse fenômeno

2.3.3 Erosão metálica no ferro, níquel e cobalto puros

MUNFORD&RAMANARAYAHAN (2005) estudaram a erosão metálica do ferro, níquel e cobalto puros no meio com elevada atividade do carbono em temperaturas que variaram entre 350 à 1050°C. Eles identificaram 4 regimes de erosão metálica do ferro como uma função da temperatura, conforme ilustrado na **Figura 2.20**.

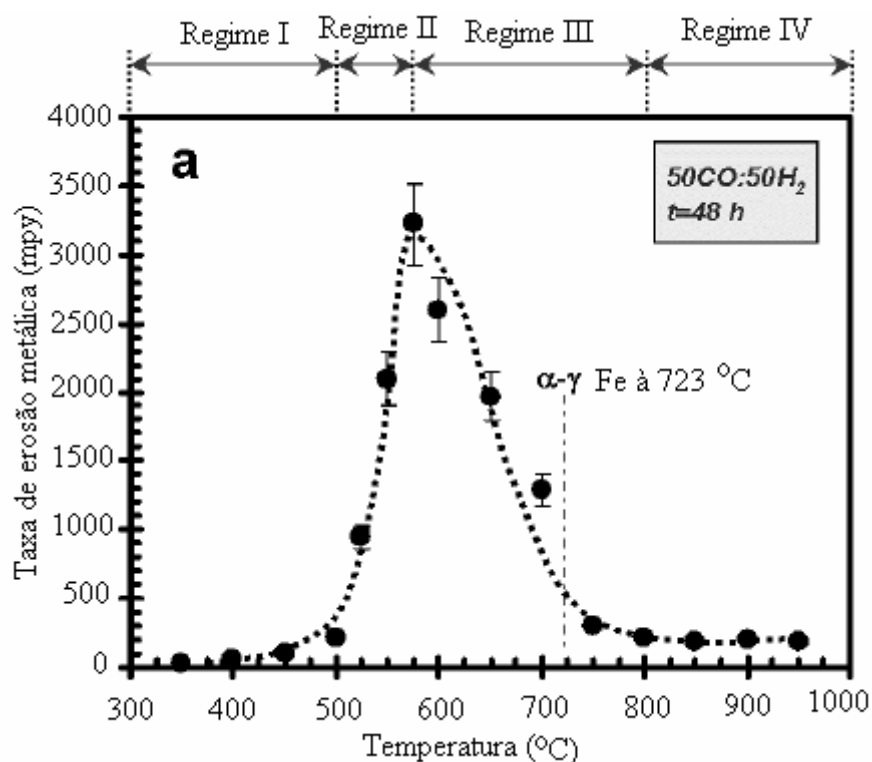


Figura 2.20 – Representação esquemática do regimes de erosão metálica nos ferro [CHUM et al (2005)].

No regime I a taxa de corrosão cresce gradualmente com a temperatura. No regime II a corrosão sofre um rápido aumento. No regime III a taxa de corrosão decresce com a temperatura e no regime IV a taxa é mais ou menos constante.

A formação da Fe₃C metaestável resultando da supersaturação da superfície da liga seguido da sua dissociação movida pela interface de grafita, são

fenômenos associados ao regime I, II e III. Intercalação e difusão dos átomos de ferro na grafita são mecanismos pelo que partículas do metal são carregadas da interface da corrosão. No regime IV não forma M_3C metaestável. Ocorre uma intercalação direta do ferro dentro da grafita. No Ni e Co que não forma carbonetos metaestável nesse intervalo de temperatura, o mecanismo da erosão metálica é similar ao regime IV do ferro. Este mecanismo está esquematizado na **Figura 2.21**.

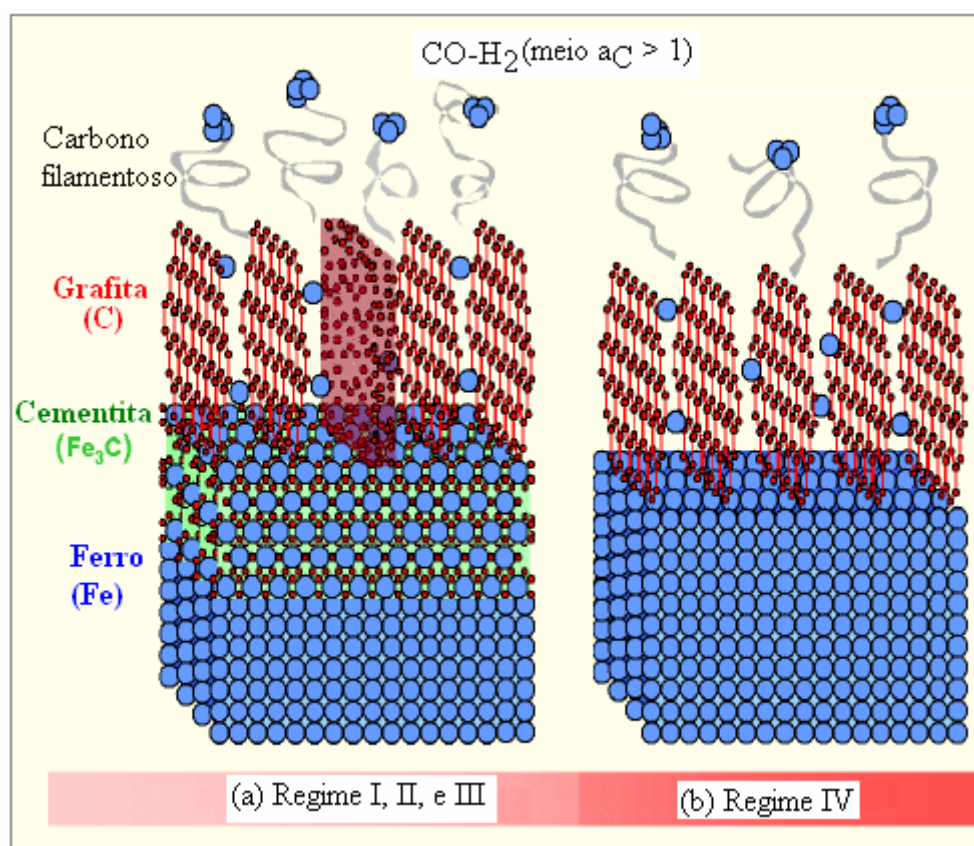


Figura 2.21 – Representação esquemática da erosão sobre o ferro PIPPEL el at.(1995) *apud* TOH (2002:31).

Anteriormente PIPPEI e colaboradores (1995), examinaram o coque removido de um corpo de prova de ferro puro, subsequente à erosão metálica numa mistura de gases constituída de $CO-H_2-H_2O$, usando o microscópio eletrônico de transmissão. Esses autores concluíram que o coque que se deposita sobre a superfície de Fe_3C era essencialmente de carbono grafítico com traços de carbono amorfo. Os planos de grafita eram orientados mais ou menos perpendicular para a dissociação de Fe_3C , facilitando a intercalação dos átomos de ferro dentro da grafita.

No coque, a grafita na forma de carbono de filamentososa é evidente. O crescimento da grafita filamentososa caminha para ser catalisada por partículas metálicas para o extremo do filamento. Com base nisso eles desenvolveram o modelo que está ilustrado, esquematicamente, na **Figura 2.21- b)**

A morfologia do coque formado é resultado de dois mecanismos distintos. Numa fase inicial, regiões ricas em ferro na superfície exposta catalisam a desidrogenação dos hidrocarbonetos, ocasionando a deposição do chamado coque catalítico. A continuação do processo dá origem a uma morfologia filamentososa. Ela interfere mecanicamente com a camada de óxido, quebrando-a, dando origem a novos sítios de nucleação, num processo auto-ativado.

SZAKÁLOS (2004) propôs os principais passos do processo de erosão metálica sobre o ferro puro, mostrados na **Figura 2.22**. No primeiro passo a formação de uma camada de cementita sobre a superfície da ferrita;

(a) seguida por uma camada da grafita sobre a cementita;

(b) como a camada de grafita aumenta de espessura (mecanismo tipo I)

(c) reação eutetóide pode ser rápida o suficiente para formar uma camada eutetóide intermediária, cementita \rightarrow Ferrita + grafita;

(d) cementita contém 25%C e 75%Fe que corresponde para uma estrutura eutetóide com aproximadamente 19% volume da grafita e 79% volume do ferro. Todavia, a difusão do carbono é rápida na temperatura entre 650°-700°C e algum carbono pode difundir para a superfície, resultando numa estrutura com menos grafita localmente. A probabilidade de observação desta “camada de ferro” intermediária, isto é, a degeneração da estrutura eutetóide, devia ser favorecida pela baixa atividade do carbono porque o processo de fragmentação de alguma camada pela grafitização é muito lento abaixo destas condições. Este é o mecanismo tipo II (grafitização interna) constitui o processo de estado bem equilibrado com uma força de condução bem definida, não forma mais cementita em contato com a grafita;

(e) um grande plano a partir do coque mostrou a condição de equilíbrio da corrosão e produtos como pequenas partículas da cementita catalisadas produzindo nanotubos de carbono, isto é o mecanismo Tipo IV.

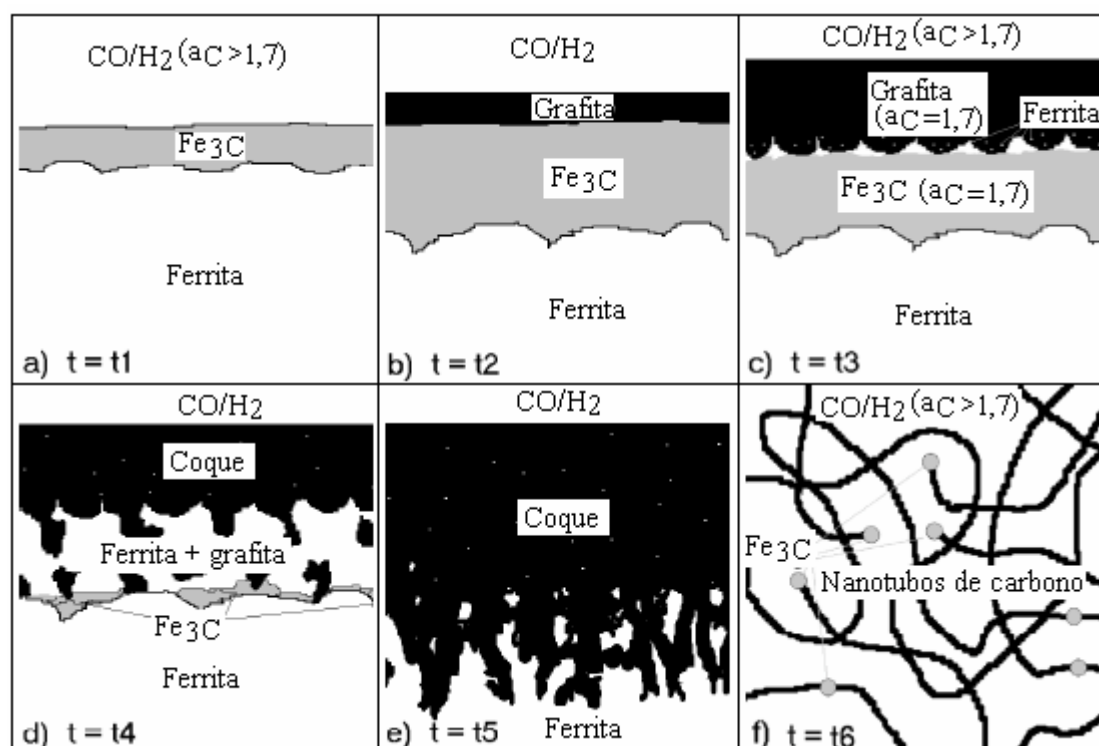


Figura 2.22 – A descrição do fenômeno de erosão metálica sobre o ferro e aços de baixa liga proposta por SZAKÁLOS (2004) (a-f) representa o aumento de tempo de exposição

- a) Formação da cementita sobre a superfície da ferrita.
- b) Formação da grafita sobre a camada da cementita
- c) como a camada de grafita aumenta com a espessura, a atividade do carbono cai para a unidade e inicia a decomposição da cementita, isto é mecanismo Tipo I;
- d) Reação eutetóide pode ser rápida o suficiente para formar a camada eutetóide intermediária, cementita → Ferrita + grafita
- e) Não mais forma cementita em contato com grafita no coque, isto é, início do processo de estado bem equilibrado (constante), mecanismo Tipo II.
- f) Grande plano do poro de coque; (mecanismo Tipo IV).

Fonte: SZAKÁLOS (2004)

2.3.4 Ligas de níquel e erosão metálica

Como já visto, a interação de meio carburizante com o ferro resulta no depósito de carbono sobre a superfície e na formação de carboneto de ferro [NARKIEWICZ et. al. (2004-a)]. No entanto, em geral, ligas à base de níquel são menos susceptíveis à erosão metálica que as ligas ferrosas devido à baixa solubilidade e difusividade do carbono no níquel, quando comparado com o ferro.

Assim, o mecanismo de erosão que ocorre nas ligas à base de ferro, sobre determinados aspectos difere daquela que ocorre nas ligas à base de níquel (Tipo III). PIPEL et al (2003) desenvolveram um esquema comparativo entre o mecanismo de erosão que ocorre em ligas à base de ferro e à base de níquel e está apresentado na **Figura 2.23**.

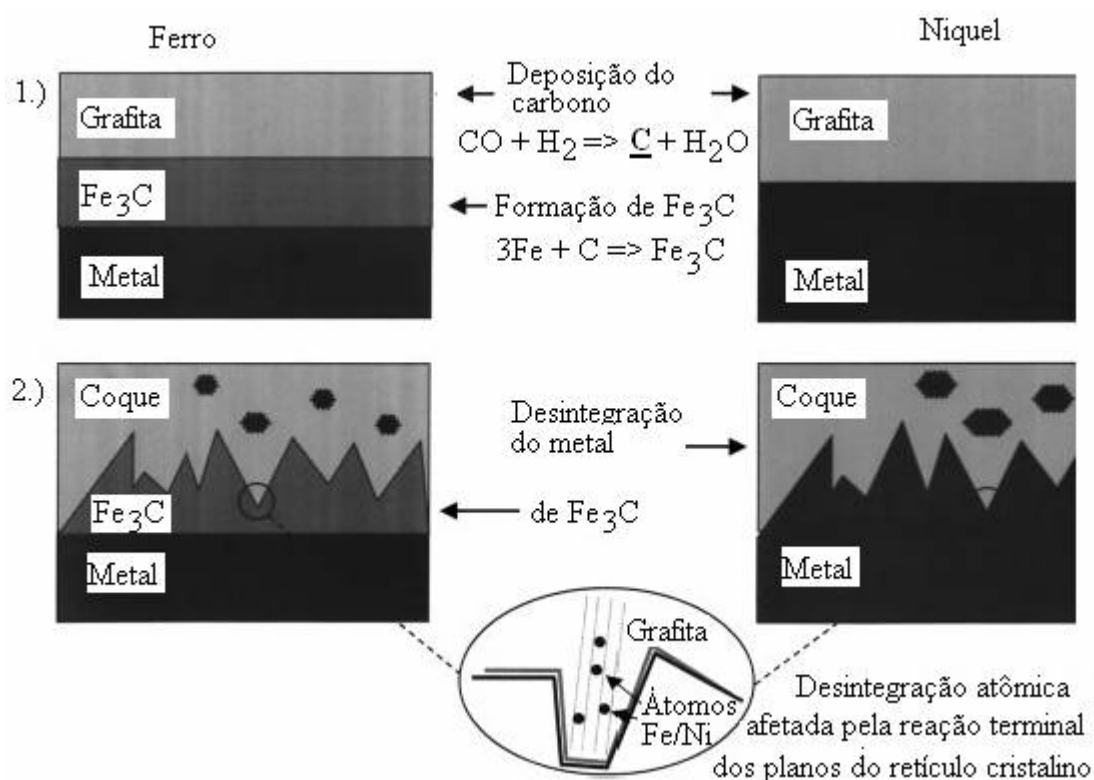


Figura 2.23 – Esquema de processos fundamental de erosão do ferro (esquerda) e níquel (direita). PIPEL et al. (2003)

Nas ligas à base de níquel há um crescimento direto ou interno da grafita onde o carboneto é formado como um produto da reação intermediária. Átomos de carbono da solução supersaturada atacam a grafita de planos basais, que crescem para o interior da matriz da liga. No ferro (aços) o carboneto instável é formado, que depois da nucleação da grafita se decompõe pelo crescimento interno da grafita.

2.4 ANÁLISE LABORATORIAL DE CARBURIZAÇÃO

Esta seção ocupa-se em descrever os principais procedimentos de análise laboratorial de ensaios e caracterização de ensaios de carburização.

2.4.1 Formas mais difundidas

Duas formas mais difundidas para os ensaios acelerados de carburização são [BIEHL, (2002); JIMENEZ et. al. (1999), LIN&TSAI (2003):

- i) em meio sólido (em caixa); os ensaios de carburização em meio sólido são genericamente denominados pelo termo de *pack carburization*;
- ii) via gasosa. Ambos fornecem informações valiosas para a compreensão do mecanismo pelo qual a carburização ocorre.

Na carburização em caixa, de muito significado aos estudiosos, o CO gerado pelo aquecimento da mistura rica em carbono se decompõe na superfície metálica em “C”, que se difunde para o material, e em CO₂ ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$). O dióxido de carbono assim gerado reage com o meio, formando mais CO. Essa reação pode ser acelerada pela adição de ativadores (catalisadores) à mistura, tais como: Na₂CO₃ ou BaCO₃. Esses compostos tradicionalmente são utilizados em tratamentos de cementação. Dentre as vantagens do método, citam-se: i) as peculiaridades de não requerer uma atmosfera controlada, ii) não exigir aparatos especiais quando comparado à carburização por via gasosa e, iii) baixo custo.

Já na carburização, por via gasosa faz-se pela exposição do material a altas temperaturas sob atmosferas controladas. A vantagem desse método em relação aos ensaios por via sólida reside no fato de permitir a alteração da composição dos gases, simulando atmosferas particulares ou induzindo condições cíclicas de oxidação / carburização.

SILVEIRA (2002) sugere que os ensaios acelerados de carburização sejam antecedidos por uma etapa de oxidação (ao ar, ou H_2O_2 ; etc). Tal procedimento representa o modo mais adequado às condições nas quais os materiais se alteram pela carburização durante a operação, uma vez que os efeitos de carburização se manifestam mais intensamente. No entanto, a alternância de ciclos de carburização com ciclos de oxidação não afeta significativamente a carburização, como constataram HALL e JONES (1985)²³ *apud* SILVEIRA(2002).

Em seu estudos, JIMÉNEZ et al. (1999) fizeram levantamentos de perfis de concentração de carbono de camadas carburizadas. Foi avaliado a camada carburizada depois do ensaio de carburização em caixa de um aço SAE 8620 H²⁴, em temperaturas entre 850°C e 950°C para tempos de 2, 4 e 6 horas. O volume da caixa de carburização foi de 90×90×110 mm³, feita de aço inoxidável de espessura de 5 mm. A mistura da composição carburizante consistiu, entre outros na mistura de coque, 5%BaCO₃ e 5%NaCO₃ (coque + 5%BaCO₃+5%NaCO₃). A adição de BaCO₃ e 5%NaCO₃ tornou o meio fortemente carburizante. Para a amostra carburizada com essa composição, obtiveram, à temperatura de 900°C, as profundidades de camadas carburizadas, conforme indicado no gráfico da **Figura 2.24**. Nesse caso, a camada carburizada foi uma função direta do tempo de exposição.

²³ HALL, D.J.; JONES, J.J. The Carburisation behavior of steels for petrochemical plant. In International Conference on High Temperature Alloys. Their exploitable potential. Petten, Holanda. 1985

²⁴ SAE 8620 H (0.22 C, 0.74 Mn, 0.22 Si, 0.46 Cr, 0.46 Ni, 0.18 Mo, 0.013 P, 0.013, S 0.022, Al, bal. Fe),

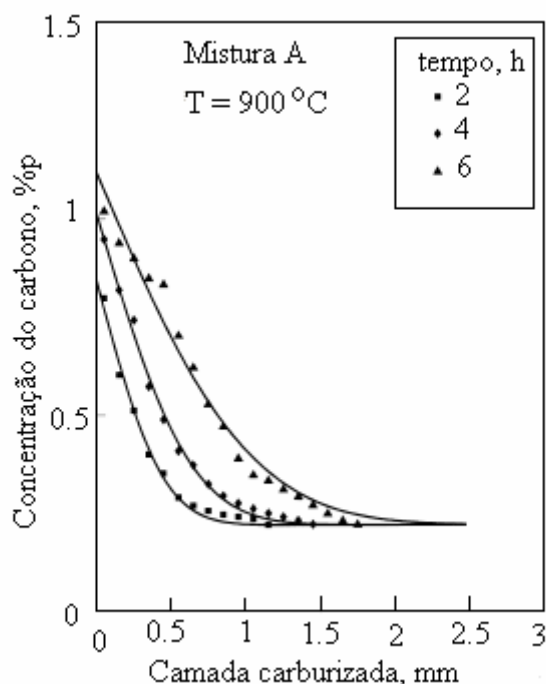


Figura 2.24 – Concentração do carbono obtido com a composição de carburização A, a 900°C [JIMÉNEZ et al. (1999)].

2.4.2 Caracterização da camada carburizada

A caracterização da camada carburizada pode ser feita recorrendo-se à técnicas como: levantamento de perfil de microdureza, microscopia ótica (M.O), eletrônica de varredura (MEV), microanálise semi-quantitativa da composição química empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), e análise química de superfície pela técnica de XPS²⁵.

²⁵ SAE XPS é uma técnica que permite de forma eficiente para a análise de composição química das camadas superficiais de uma estrutura em estado sólido. Esta técnica, que é recente, se baseia no efeito fotoelétrico que consiste em excitar átomos de superfície de uma amostra com fóton de raios-x com grau de penetração de 1 a 10 μ m. Os fótons interagem com a superfície da amostra causando a emissão de elétrons, que são chamadas de fotoelétrons. As energias desses fotoelétrons são usadas para estabelecer um espectro associado aos elétrons mais fracamente ligados, os mais externos somente contribuem para o espectro aqueles fotoelétrons que não sofrerem perdas de energia. A regra empírica diz que nenhum fotoelétron caminha mais que 10 monocamadas sem perda de energia. A técnica XPS reproduz diretamente a estrutura a nível eletrônico, desde as camadas mais internas até a superfície atômica, revelando todos os elementos presentes na superfície de uma amostra. O resultado é apresentado pela observação da intensidade dos picos característico de cada elemento, em função da energia de ligação.

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos a sua análise será apresentada junto com detalhes de procedimento. A **Figura 2.25** apresenta um espectro típico do carbono-carbono. De acordo com o Handbook de XPS, o pico do carbono 1s, cujas ligações são do tipo C-C e/ou C-H está em 285,0 eV. Na eventualidade do carbono estar ligado com outros elementos, essas energias tendem a alargar esse espectro. Esse seria, por exemplo, da presença da ligação C-O.

Dessa forma é possível determinar a contribuição dessas energias no espectro geral, consultando a **Figura 2.26**, que é uma amostra das possibilidades.

Os corpos-de-prova são preparados em formas de um cubo de aresta 13 mm. As superfícies dos corpos-de-prova são cuidadosamente preparadas evitando contaminá-las, como por exemplo, marcas de digitais.

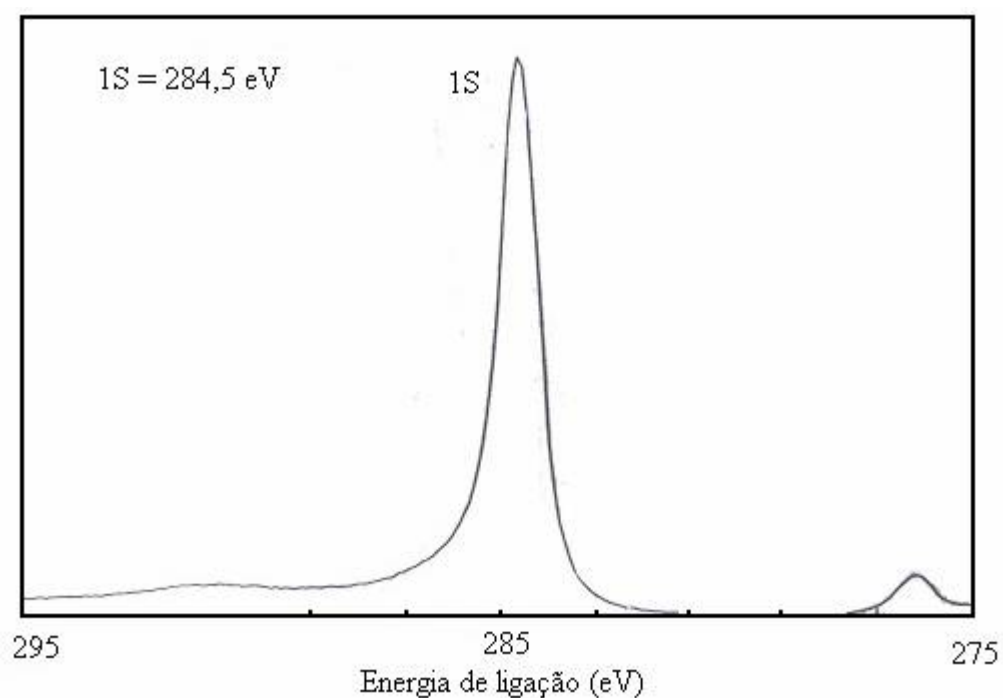


Figura 2.25 – Espectro típico de ligação carbono-carbono [Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy].

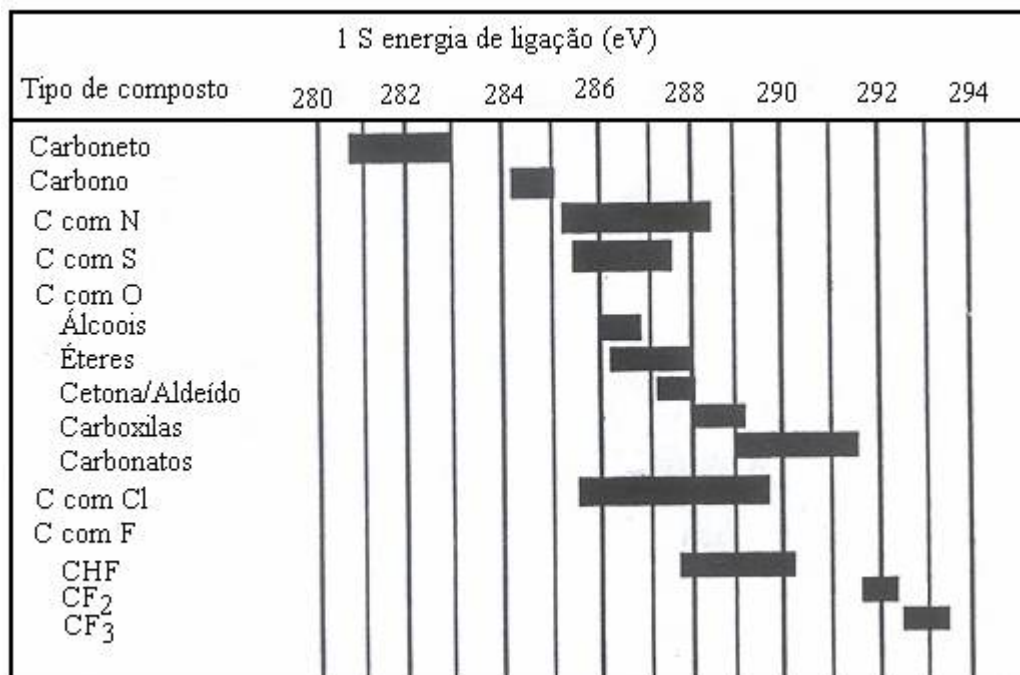


Figura 2.26 – Energias associadas às ligações de carbono em materiais [Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy].

Segundo a literatura, as medidas usadas para quantificar os resultados de XPS são baseadas no desenvolvimento da equação 16 que permite investigar a concentração relativa de vários constituintes da amostra.

$$n = \frac{I}{f\sigma\theta\gamma\lambda AT} \quad (16)$$

Sendo:

I = número de fotoelétrons por segundo (s⁻¹)

n = número de átomos do elemento por (cm³) da amostra.

f = fluxo de raios-X em (fótons.cm⁻².s⁻¹)

σ = seção de choque fotoelétrica para o orbital atômico de interesse em (cm²)

θ = fator de eficiência angular para arranjos instrumentais (ângulo entre a saída do fóton e o detector de elétrons)

γ = eficiência do processo fotoelétrico

A = área da amostra onde os fotoelétrons são detectados (cm²)

T = eficiência do detector

λ = caminho livre médio entre os fotoelétrons e a amostra (cm)

2.4.3 Processamento por PTA e acarburação

A literatura apresenta o processo de Plasma²⁶ a Arco Transferido (PTA – plasma Transferred Arc) como uma das técnicas muito promissora no desenvolvimento de revestimentos para ambientes quimicamente agressivos. Esta técnica tem atraído interesse de vários pesquisadores. [DEUIS et al. (1998); DIAZ, (2005), FOLTRAN (2000), GATTO, et al. (2004); D'OLIVEIRA et al. (2004); D'OLIVEIRA et al (2002)]. Entre as aplicações de deposição por PTA as mais comuns são ligas à base de níquel e cobalto, como revestimentos capazes de aumentar a vida útil dos componentes.

O processo PTA fundamenta-se no uso de um arco de plasma de alta densidade de energia como fonte de energia para fundir o material de aporte, permite a aplicação de ligas metálicas, superligas e materiais compostos sobre um

²⁶ Quando um gás é aquecido a temperaturas elevadas há mudanças significativas nas suas propriedades. A cerca de 2 000 °C, as moléculas do gás começam a dissociarem-se em estado atômico. A 3000 °C, os átomos são ionizados pela perda de parte dos elétrons. Este gás ionizado é chamado de plasma. Usualmente o plasma é definido como sendo o quarto estado da matéria. No estado de plasma o gás atinge temperaturas extremamente elevadas que podem variar de 5000 a 50000 °C de acordo com as condições de geração.

metal base, conferindo à superfície excelentes propriedades de resistência à corrosão, erosão e desgaste, inclusive em temperaturas elevadas. [DEUIS et al. (1998); DIAZ, (2005), FOLTRAN (2000), GATTO, et al. (2004); D'OLIVEIRA et al. (2004); D'OLIVEIRA et al (2002)].

Dentre as principais vantagens do PTA quando utilizado para depósitos de revestimentos apresentado pela literatura especializada segundo SANTOS (2003)²⁷ e YAEDU (2002), pode-se citar: i) grande eficiência na utilização do material de adição na forma de pó (até 95%); ii) baixa distorção dos componentes revestidos; iii) obtenção de depósitos homogêneos e densos, com excelente união metalúrgica entre o metal de adição e o metal base; iv) rápida produção dos revestimentos em um único passe para uma grande variedade de espessuras; v) arco-piloto do processo visível pelo soldador, através das lentes de proteção, facilitando o posicionamento preciso da tocha de soldagem na abertura do arco. Outra característica importante do arco-piloto é a de permitir a abertura instantânea do arco de soldagem, mesmo com baixa intensidade de corrente; vi) maior facilidade para automatizar; vii) menor teor de discontinuidades, reduzindo o número de retrabalhos e descartes; viii) alimentação em pó, o que o torna mais flexível na elaboração de novas ligas; xix) controle preciso dos parâmetros, que garante maior uniformidade entre os lotes e, x) baixo impacto ambiental (baixa emissão de poluentes). [DEUIS et al. (1998); DIAZ, (2005), FOLTRAN (2000), GATTO, et al. (2004); D'OLIVEIRA et al. (2004); D'OLIVEIRA et al (2002)].

O processo apresenta, por outro lado, algumas desvantagens que são enumeradas a seguir: i) equipamento de custo elevado quando comparado a outros processos convencionais de soldagem; ii) necessita de uma fonte de potência

²⁷ BRANDI, S. D.; WAINER, E.; MELLO, F. D. H. Soldagem – Processos e Metalurgia. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1992.

DIAZ, V. M. V. Influência de Parâmetros e Variáveis da Soldagem Plasma sobre as Características da solda com Ênfase na Análise da Abertura e no Fechamento do KEYHOLE – Dissertação de mestrado, Florianópolis, 1999.

LUCAS, W. TIG and PLASMA Welding. Abington Publishing: Crambridge – UK, 1990.

LUGSCHEIDER, E.; MORKRAMER, U.; AIT-MEKIDECHE, A. Advances in PTA Surfacing. Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, PA, USA, 1991.

MODENESI, P. J. Introdução à Física do Arco Elétrico. Apostila, UFMG, Belo Horizonte, 2001.

OLIVEIRA, M. A. Estudo do Processo de Soldagem Plasma com Alimentação Automática de Arame, Visando sua Utilização em Revestimentos Metálicos. Dissertação de mestrado, Florianópolis, 2001.

especial devido aos dois circuitos envolvidos no processo; iii) o consumo de gás argônio é um pouco maior que no processo de soldagem TIG; iv) o revestimento de peças grandes necessitam, normalmente, de pré-aquecimento; v) requer do operador conhecedor do processo i.e. exigência de mão-de-obra mais qualificada; quando comparado com o TIG. A tocha é mais complexa, o eletrodo requer configuração e posicionamento precisos havendo também necessidade de seleção correta do diâmetro do bocal de constrição e da vazão do gás de plasma e de proteção; vi) maior consumo de gases, e, vii) equipamento de maior complexidade, o que gera maior custo de manutenção; [DEUIS et al. (1998); DIAZ, (2005), FOLTRAN (2000), GATTO, et al. (2004); D'OLIVEIRA et al. (2004); D'OLIVEIRA et al (2002).

■ CAPÍTULO 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

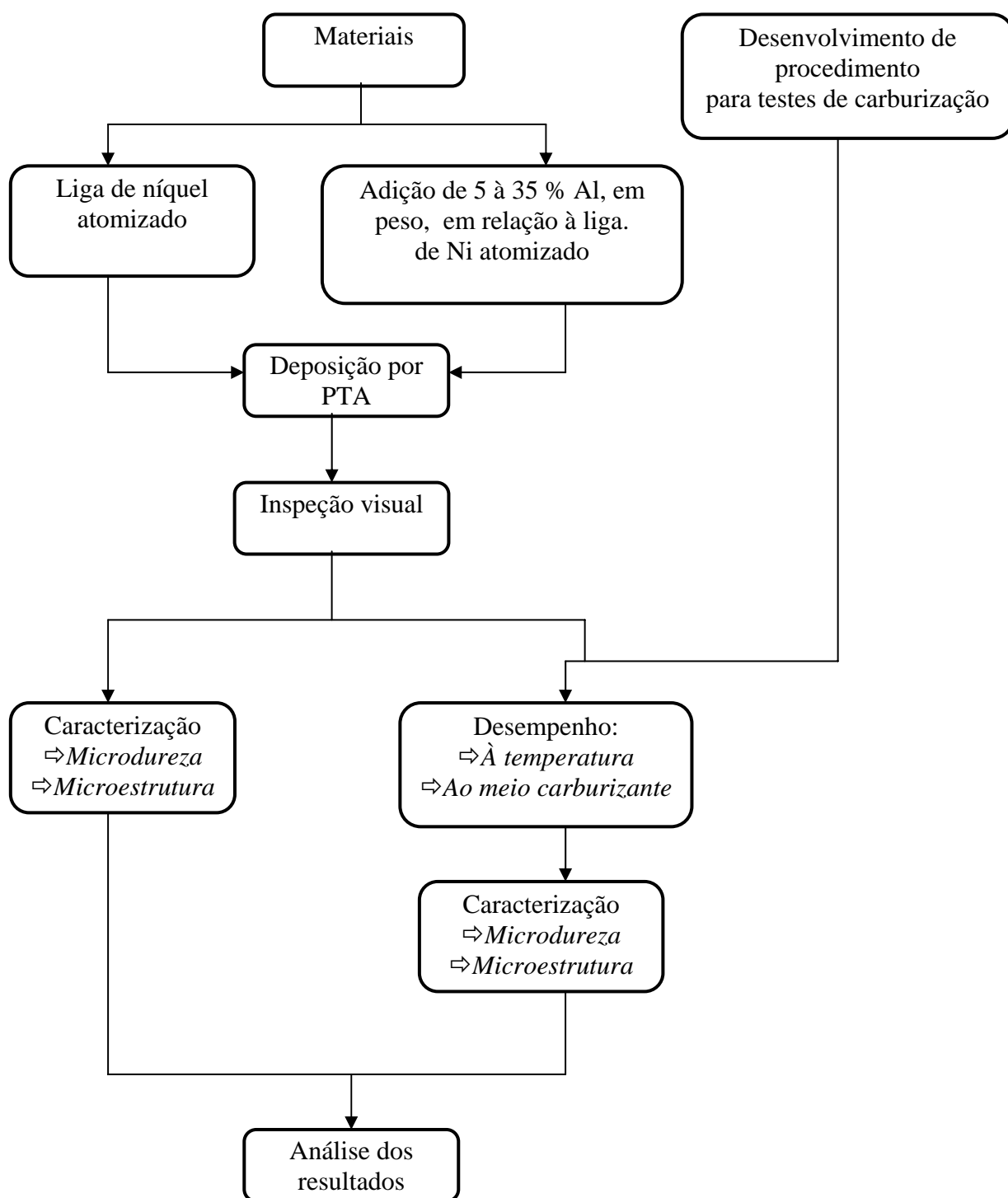
“As pessoas hoje devem aprender a gerar métodos. Devem aprender a experimentar os seus métodos, aperfeiçoa-los, ou tentar de novo. O principal conjunto de métodos relaciona-se a como selecionar as informações relevantes às nossas áreas de interesse, para a construção das bases de conhecimento”.

S.R. MARKS

Neste capítulo encontram-se os procedimentos metodológicos aplicados a presente investigação. A primeira seção trata de aspectos referentes à seleção dos materiais, tratamento experimental e coleta dos pressupostos metodológicos.

3.1 INTRODUÇÃO

A metodologia empregada no atual estudo considerou as seguintes etapas: i) etapa de prospecção teórica das informações; ii) seleção dos materiais iii) mistura de pós; iv) processamento de revestimentos por PTA, o que permite o desenvolvimento de intermetálicos *in situ*; v) etapa de oxidação; vi) ensaio acelerado de carburização ou exposição a altas temperaturas; e, vi) posterior caracterização recorrendo à técnica de levantamento de perfil de microdureza, microscopia ótica (M.O), eletrônica de varredura (MEV), microanálise semi-quantitativa da composição química empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), e análise química de superfície pela técnica de XPS. O organograma das atividades está apresentado na **Figura 3.1** e detalhado nas seções 3.2 à 3.3.

**Figura 3.1** – Fluxograma descritivo da metodologia de análise empregada

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

A presente seção relaciona os materiais e os equipamentos utilizados nos ensaios realizados nesta fase com o processamento de revestimentos à base de níquel (Ni-Mo-Cr), da família Hastelloy C, endurecido por solução sólida, com reforço de intermetálicos desenvolvidos *in situ*, pela adição de alumínio à liga de níquel atomizado. A superliga, assim como suas subseqüentes modificações foram depositadas pelo processo de soldagem por Plasma a Arco Transferido (PTA).

3.2.1 Materiais

Os principais materiais utilizados foram: a) superliga à base de níquel. A superliga à base de níquel (Ni-Mo-Cr), da família Hastelloy C, foi utilizada na forma atomizada apresentando tamanho de partículas entre 45 e 250 µm. Esta superliga de acordo com o fabricante apresenta resistência a ambientes ácidos (como ácido nítrico ou sulfúrico, por exemplo) exibe boa resistência à cavitação, desgaste, abrasão e corrosão, podendo ser usada a uma temperatura de até 1035 °C [STELLITE, 2003]. A superliga em questão, nas condições como adquirida, apresentava a composição química indicada na TABELA III.1.

TABELA III.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE NISTELLE-C

	Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	C	Mn	P	S	Si
Ni-Mo-Cr	Bal	17	16.5	5.5	4.5	Max2	0.1	0.9	0.4	0.3	0.9

Fonte: STELLITE (2003).

A superliga à base de níquel (Ni-Mo-Cr) foi modificada com adição de alumínio (de granulometria entre 90 e 150µm) conforme ilustra a TABELA III.2

TABELA III.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA COMERCIAL À BASE DE NÍQUEL MODIFICADA COM ADIÇÃO DE ALUMÍNIO

<i>Liga</i>	<i>Modificações com o total de Al adicionado à liga original</i>				
Ni-Mo-Cr	+ 5% Al	+ 15 % Al	+ 25% Al	+ 30% Al	+ 35% Al

a) Substratos. Placas de aço AISI 1020 de dimensões 100x100x12,7 mm³, foram retiradas de uma barra laminada sobre as quais foram depositados os revestimentos. As suas superfícies, antes de serem utilizadas, foram lixadas com uma esmerilhadora, para a retirada de eventuais graxas, óleos e demais resíduos oriundos dos processos de laminação, armazenagem e transporte. A composição química do substrato é mostrada na TABELA III.3.

TABELA III.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUBSTRATO

	Fe	C	Mn
AISI 1020	Bal.	0,18 – 0,23	0,3 – 0,6

Fonte: Metals Handbook

O aço utilizado para o teste de carburização foi Aço A335P5 (ASTMA335 P5) utilizado em refinarias em materiais sujeitos à deposição de coque cuja composição química está apresentada na TABELA III.4.

TABELA III.4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇO PARA O TESTE DE ENSAIO CARBURIZAÇÃO

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
A335P5	0,07	0,26	0,56	0,05	0,08	5,30	0,44

Fonte: Metals Handbook

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção encontram-se descritos os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento da pesquisa.

3.3.1 Mistura de pós

A superliga à base de níquel, que se encontrava em forma atomizado, foi modificada pela da adição de pó de alumínio em porcentagens até 35%Al em peso em relação à liga. A granulometria do pó de alumínio, que foi misturado com a superliga, variou entre 90 a 150 μm , separado por peneiras. A adição de alumínio visou alterar o equilíbrio termodinâmico da liga comercial para formar intermetálicos à base de Ni-Al, como já demonstrado anteriormente [ALMEIDA&D´OLIVEIRA (2004)], o que pode resultar em resistências maiores contra a carburização.

Os pós da superliga à base de níquel e de alumínio foram pesados na balança analítica, misturados nas diversas proporções, e homogeneizados no misturador de pós durante 1 h, a uma rotação de 145rpm.

3.3.2 Deposição por PTA

Antes de ser depositada, a mistura de pós homogeneizados foi levada à mufla, onde permaneceu durante uma hora (1h), à temperatura de 110 °C. Tal procedimento teve como objetivo a retirada da umidade.

Os pós foram, então, depositados por PTA, na forma de cordões, sobre o substrato de aço AISI 1020, sem pré-aquecimento. O equipamento utilizado para deposição dos revestimentos usou a técnica de PTA (Modelo Starweld 300 PTA Welding System). Esse equipamento permite a deposição automatizada de revestimentos dentro da faixa de intensidade de corrente de 40 a 300 ampères e sem oscilação da tocha. Na **Figura 3.2**, está mostrado o equipamento de deposição do PTA, instalado no Laboratório de Engenharia de Superfície da Universidade Federal do Paraná (UFPR).



Figura 3.2 – Fotografia do equipamento do PTA instalado no laboratório de Engenharia de Superfície da UFPR

Os parâmetros de processamento adotados neste trabalho estão indicados na TABELA III.5.

TABELA III.5 – PARÂMETROS EMPREGADOS NO PROCESSO PTA

Descrição	Valores
Gás central (arco piloto)	2 l/min
Fluxo de gás de proteção (Ar)	12 l/min
Gás de carregamento	2,5 l/min
variação da distância da pistola	7 mm
Intensidade de corrente	150 A
Velocidade de avanço	100 mm/min
Taxa de alimentação	Fixo em volume do pó

Esses parâmetros de processamento foram mantidos constantes em todos os depósitos. Isso permite que diferentes composições de depósitos sejam comparadas. Foi feita uma inspeção visual e do teste de líquido penetrante sobre o revestimento para conferir defeitos tais como porosidades.

3.3.3 Identificação das amostras

As amostras foram identificadas com letras ou letra e um número. Os seus significados estão indicados na TABELA III.6.

TABELA III.6 – CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Código	Significado
Ni-Mo-Cr	superliga à base de níquel
AISI 1020	aço AISI 1020
XXAl	superliga modificada com adição de xx% de alumínio (Ex: 30%Al)
CV	ensaio de carburização na presença de grânulos de carvão vegetal
AT	ensaio de carburização na presença do carvão vegetal com ativador.
TT	(tratamento térmico) exposição a alta temperatura seguido de resfriamento ao ar.
xxx°C	ensaio ocorrido à temperatura de xxx° C (ex: 650 °C)
xxh	ensaio processado no tempo xx horas (ex: 12 h)
CC	camada carburizada

3.3.4 Corpos-de-prova para ensaio de carburização e exposição à temperatura

Os cordões processados por PTA foram seccionados com o auxílio da cortadora metalográfica, no sentido transversal à deposição para a retirada de corpos de prova (CP). Antes do ensaio de carburização ou exposição à temperatura, foram lixadas, mecanicamente, em politriz, para eliminar as irregularidades superficiais que surgem durante o processo de corte, utilizando-se lixas de carboneto de silício, com grana que variou de 180 à 1200, garantindo assim a mesma condição em toda a superfície.

3.3.5 Etapa de oxidação

Antes do ensaio de carburização, todos os corpos de provas foram antecedidos por uma etapa de oxidação (ao ar) que consistiu no aquecimento a uma taxa de 10°C/min, até à temperatura de 400°C, permanecendo nessa temperatura por 2 horas e resfriada ao ar, conforme mostrado na **Figura 3.3**.

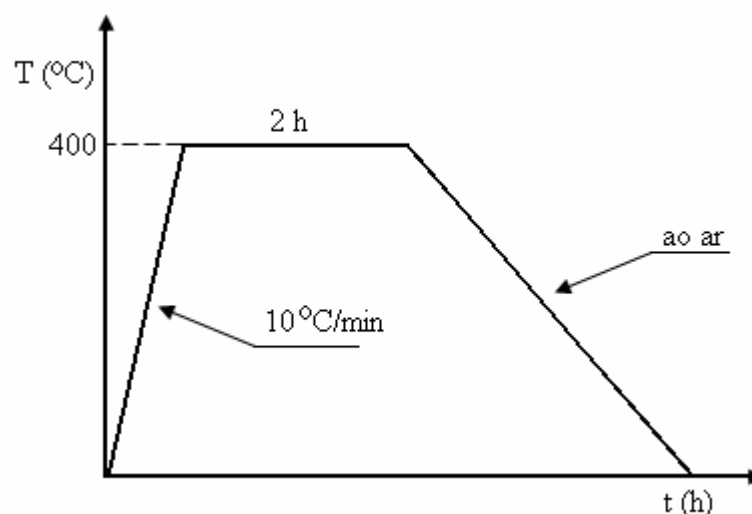


Figura 3.3 – Processo da etapa de oxidação

Tal procedimento representa o modo mais adequado às condições nas quais os materiais se alteram pela carburização durante a operação, uma vez que os efeitos de carburização se manifestam mais intensamente [SILVEIRA, 2002].

3.3.6 Ensaio de carburização por via sólida

Os ensaios de carburização, que determinam o comportamento das superligas processadas, a altas temperaturas, em ambiente carburizante, foram conduzidos em meio sólido (em caixa) – cementação em caixa (*pack carburization*) em tempos de 6 a 200h. Os corpos de prova foram colocados na caixa metálica feita de aço AISI 1020 com volume interno $102 \times 75 \times 44 \text{ mm}^3$ e espessura de parede 13 mm (**Figura 3.4 a**), desenvolvida para essa finalidade, na presença de grânulos de carvão vegetal (cimento) que torna a atmosfera rica em carbono.

O procedimento consistiu em colocar, em primeiro lugar, uma espessura de 10 a 30 mm de grânulos de carvão no fundo da caixa sobre a qual foi colocada a primeira camada de corpos de prova, distanciadas entre si de 15 a 20 mm e das paredes da caixa 25-30mm. Sobre a primeira fila de corpos de prova foi colocada outra camada de cimento, compactada levemente e finalmente, colocou-se a tampa, também do mesmo material (aço AISI 1020), (**Figura 3.4 b**). O conjunto foi vedado com argila refratária (**Figura 3.4 c**). A representação esquemática final da disposição

dos corpos-de-prova está apresentada na **Figura 3.4-d**. Segundo a literatura [SILVEIRA (2002), BIEHL(2002)] a vedação por argila evita a circulação do ar e impede a combustão do cimento.

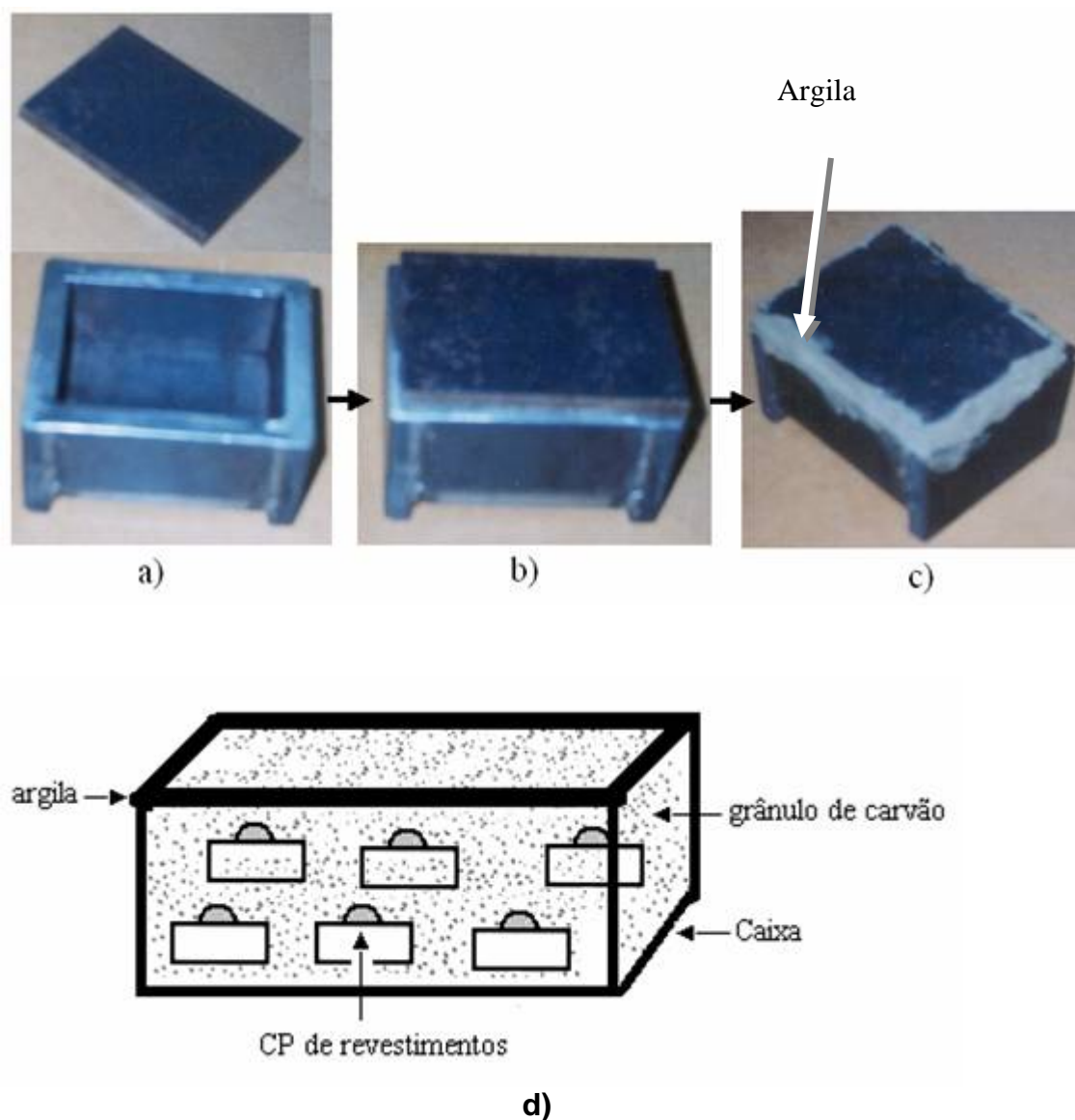


Figura 3.4 – A caixa de aço utilizada no teste de carburização: a) antes, b) colocada a tampa e c) já vedada com argila refratária, d) representação esquemática da disposição dos CP.

Os corpos-de-prova, com os diferentes revestimentos foram expostos a diferentes condições de carburização e de temperatura, e levados ao forno conforme mostrado na **Figura 3.5**. No detalhe dessa figura a caixa usada no ensaio de carburização.

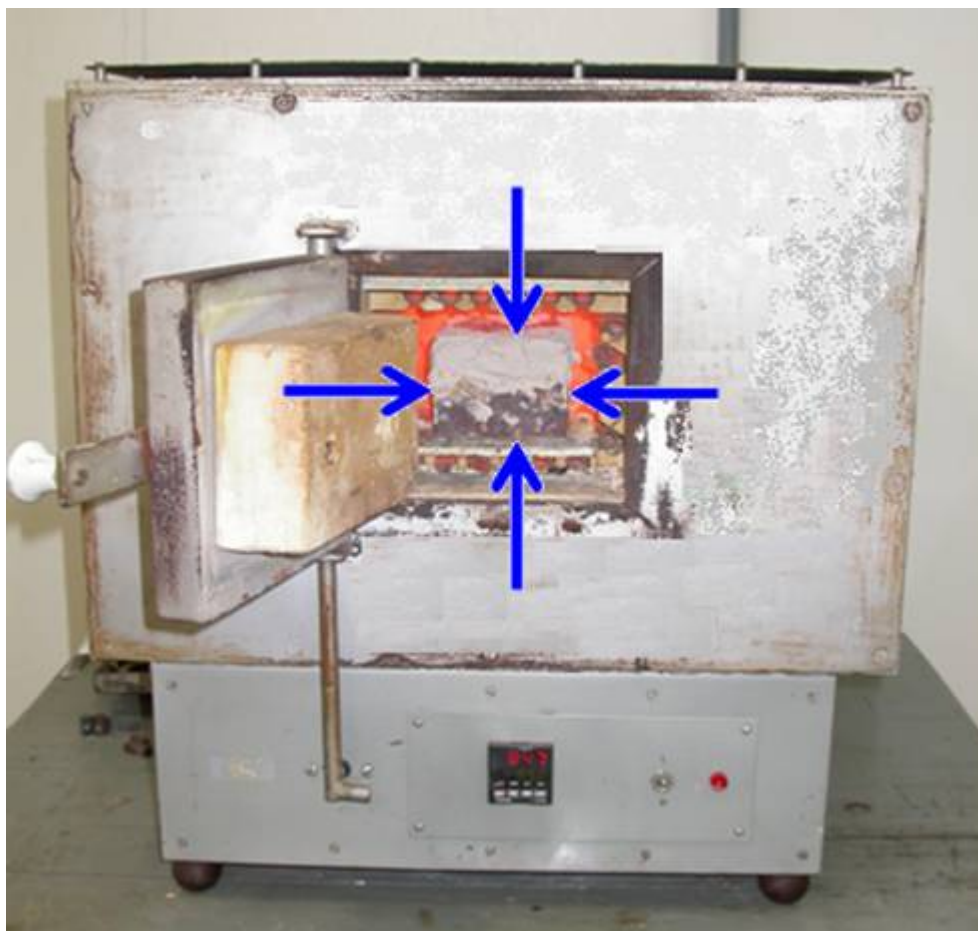


Figura 3.5 – Vista frontal do forno utilizado para os testes de carburização. Imagem da caixa de carburização dentro da mufla.

Os grânulos de carvão empregados foram obtidos pelo processo de trituração e peneiramento do carvão comercial²⁸. Convém relacionar, rapidamente, alguns dos cuidados que precisam ser tomados no processo de carburização:

²⁸ Carbonização ou pirólise é o processo de obtenção de carvão vegetal produzido a partir da lenha. A composição química do carbono vegetal apresenta grande variação em suas propriedades, em função do tipo de madeira e variáveis do processo de carbonização. Hoje, já são conhecidos cerca de 213 diferentes compostos produzidos pela carbonização da madeira. No entanto, o

- i) os corpos-de-provas devem estar limpos antes da carburização;
- ii) após a carburização, as caixas devem ser resfriadas ao ar, para evitar, o aumento da quantidade de CO₂ na mistura gasosa, o que pode provocar descarburização;
- iii) as misturas carburizantes devem ser empregadas secas, pois a umidade pode provocar descarburização. Assim foram colocadas durante 90 minutos, a uma temperatura de 110 °C em uma mufla (JIMÉNES et al. 1999).

Carburização na presença do ativador. Em outro conjunto de testes foi utilizado um ativador, o carbonato de sódio (Na₂CO₃) com pureza de 99%, misturado e homogeneizado com os grânulos de carvão. A presença do ativador torna o meio fortemente carburizante [BIEHL (2002); SILVEIRA (2002)]. Neste trabalho a porcentagem, em peso, do ativador na mistura, foi de 20%.

3.3.7 Identificação das condições de teste

Nesta primeira fase foram mapeados os revestimentos. Os corpos-de-prova foram analisados nas condições: i) como depositado; ii) expostas à temperatura de 650 °C e 850 °C, 6 h; e, iii) carburizadas em duas temperaturas (650 °C e 850 °C). O trabalho preliminar permitiu identificar o procedimento de testes [CANGUE & D'OLIVEIRA, 2004].

O teste de exposição à temperatura consistiu em colocar os corpos-de-prova a temperaturas de 650°C e 850°C, durante 6 h em forno sem atmosfera controlada, seguido do resfriamento ao ar. A exposição térmica serviu como um parâmetro para avaliar a estabilidade das ligas a altas temperaturas. Nessas condições podem ocorrer modificações de fases e alterações morfológicas na microestrutura, gerando-se assim variações nas propriedades após a exposição a essas temperaturas. Os revestimentos da liga à base de níquel e das ligas

trabalho de NOGUEIRA (2000) mostrou que a composição básica é constituída de seguinte análise elementar: carbono fixo: 49 – 53,1%, Hidrogênio: 5,8 – 6,7% e oxigênio: 39,8 – 43,9. 1) (NOGUEIRA, Clovis P. **Análise Energética e econômica do processo de produção da Mannesman Florestal**. Dissertação (Mestrado). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais: Departamento de Engenharia Mecânica, 2000).

2) Outra Referência: <http://sbirt.ibict.br/upload/sbirt1272.pdf>. Acesso (10/06/2007)

modificadas assim como o substrato foram avaliados nas condições como depositado, expostas ao calor e carburizadas conforme indicado na TABELA III.7

TABELA III.7– CONDIÇÕES DE ENSAIOS DOS REVESTIMENTOS À BASE DE NÍQUEL

	Como depositado	Exposição térmica		Carburização			
		6 h		Grânulos de carvão (CV)		Carvão com ativador (AT)	
		650 °C	850 °C	650 °C	850 °C	650 °C	850 °C
Revestimento	x	x	x	x	x	x	x
A335 P5	x	x	x	x	x	x	x

O efeito do tempo de exposição foi avaliado submetendo os corpos-de-prova de uma das misturas a um ciclo de carburização na presença do ativador a 650°C, em tempos 6, 12, 24, 48, 96 e 200h como indicado na TABELA III.8

TABELA III.8 – CONDIÇÕES DE CARBURIZAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DA LIGA NI-CR-MO + 25%AL

	Com ativador (650°C)					
	6h	12h	24h	48h	96h	200h
Ni-Cr-Mo +25Al	X	X	X	X	X	X

O objetivo foi avaliar a estabilidade da liga frente a prolongados tempos de exposição, em meio fortemente carburizante.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Nesta seção está apresentada a metodologia adotada para caracterizar os revestimentos depositados.

3.4.1 Aspecto visual

Os cordões, depois de processados, passaram por uma inspeção visual a olho nu, com objetivo, essencialmente, de procurar as diferenças entre o seu aspecto superficial e da presença ou não de trincas e poros.

A segunda inspeção ocorreu depois do processo de carburização. Nesse caso, os corpos de provas foram, inicialmente, lixados, para retirada dos resíduos do carvão e evitar a retirada da espessura dos corpos-de-prova, com lixas de grana de 1200, polidos e lavados com água e álcool e, com ajuda de um secador, para a secagem.

3.4.2 Microdureza

Os corpos-de-prova retirados de cordões foram submetidos ao ensaio de microdureza, 500gf, a mais indicada para revestimentos duros espessos, no microdurômetro de marca Wilson Tukon, **Figura 3.6**, calibrado para cargas entre 300 – 1000g, para o levantamento de perfis de microdureza *Vickers* (dureza de pirâmide de diamante).



Figura 3.6 – Microdurômetro utilizado, instalado no LaMaTS

O levantamento dos perfis de microdureza Vickers (HV 0,5) foi realizado na seção transversal a partir da superfície externa estando a primeira indentação localizada a 125 μ m da superfície externa do revestimento espesso, conforme o desenho esquemático mostrado na **Figura 3.7**.

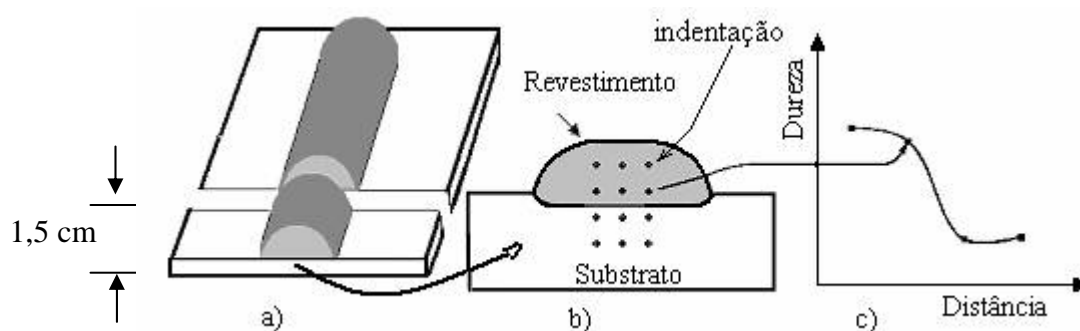


Figura 3.7 – Desenho esquemático: a) retirada do corpo-de-prova; b) perfil do CP e indentações do perfil de microdureza; e c) perfil de microdureza.

As três colunas de impressões guardaram um afastamento de no mínimo 2,5 vezes a diagonal das impressões anteriores (ABNT NBR 6672/81), conforme ilustrado na **Figura 3.8**.

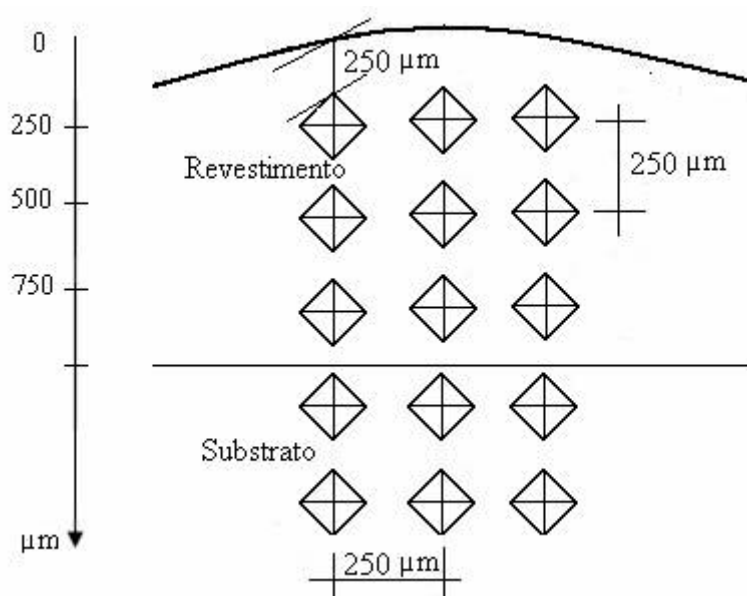


Figura 3.8 – Esquema de distâncias de indentações utilizadas

Nas amostras expostas testes de carburização depois da retirada de resíduos, por lavagem com água e polimento, foram determinados os perfis de microdureza em duas seções transversais sobre a face exposta diretamente ao ambiente carburizante e em uma seção interna da amostra, **Figura 3.9**. A partir do primeiro pretende-se medir o valor máximo de dureza obtido, já que toda a superfície esteve em contato com o meio, e com o segundo objetivo, identificar a profundidade de difusão do carbono no revestimento.

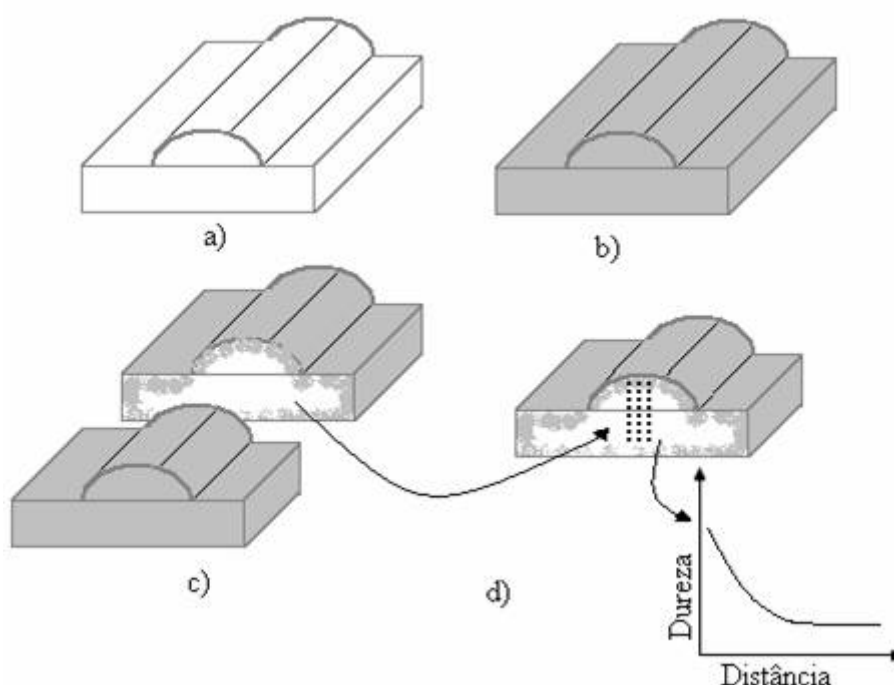


Figura 3.9 – Sequência da retirada de corpo de prova para determinação da camada carburizada. a) cp como processado; b) depois da carburização; c) corte transversal do Cp e d) a superfície analisada.

3.4.3 Microestrutura

Cada corpo-de-prova foi preparado para exame metalográfico na seção transversal, seguindo-se o embutimento a quente em baquelite, lixamento com lixas de grana 220 a 1200 e polimento com alumina.

O ataque químico foi realizado por ataque eletrolítico durante alguns minutos (≈ 5 min), em solução de 15ml de HCl, 85ml de metanol ($0,5-1,2 \text{ A/cm}^2$, tempo 5-20 s), seguindo-se da limpeza e da secagem.

Os corpos-de-prova foram analisados, em seguida, por microscopia ótica, **Figura 3.10**, dotada de sistema de captura digital de imagens, de maneira a se caracterizar a microestrutura na seção transversal dos cordões e correlacionar as microestruturas com os valores de microdurezas e condições de teste.



Figura 3.10 – Microscópio ótico utilizado para revelar as microestruturas, instalado no LaMaTS

A microestrutura foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), **Figura 3.11**, para uma análise mais detalhada e uma microanálise semi-quantitativa da composição química, empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersion Spectroscopy*).



Figura 3.11 Microscópio eletrônico de varredura utilizado para revelar as microestruturas, instalado no Lactec.

A identificação das fases presentes nos revestimentos foi feita por difração de *raios-X* no topo dos revestimentos, sem a presença de substrato, **Figura 3.12**.



Figura 3.12 – Difratômetro de Raios-X utilizado instalado, no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação.

O estudo e a medição da análise de composição química das camadas superficiais de uma estrutura em estado sólido foram feitos pela técnica XPS (*x-ray Photoelectron Spectroscopy*), também conhecido como ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*), VG Microtec MultiLab ESCA3000, **Figura 3.13**, com os parâmetros indicados na TABEL III.9.



Figura 3.13 – Aparelho de XPS utilizado, instalado no laboratório de Superfícies e Interfaces.

TABELA III.9 –PARÂMETROS UTILIZADOS NO ENSAIO DE XPS

Parâmetro	Valor
Filamento	de Magnésio do carbono de raios-X
Energia	1253,6 (Mgk α);
corrente	20000 μ A
ddp	15KV
Pressão dentro da câmara	2.10 ⁻⁹ μ Bar

■ CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Se precisamos ser bons no desenvolvimento de métodos, também precisamos ser bons na elaboração de diagnósticos. Eles são necessários para entendimento das relações entre as forças que mudam as coisas no planeta e para suas repercussões em nossas atividades”.

S.R. MARKS

A seguir são apresentados os resultados da pesquisa, durante a qual se mapeou os revestimentos e os intermetálicos formados, no que respeita à sua contribuição para a resistência à carburização. Para tanto, como ponto de partida, os revestimentos foram produzidos a partir de uma superliga à base de níquel (Ni-Mo-Cr), da família Hastelloy C, disponível na forma atomizado. Diversas modificações foram feitas nessa liga com adição de pó em até 35% Al, em peso, com o intuito de produzir diferentes intermetálicos, conforme procedimento anteriormente desenvolvido [ALMEIDA& D’OLIVEIRA (2004)].

4.1 DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA TESTES DE CARBURIZAÇÃO

O desenvolvimento do procedimento para teste contra carburização consistiu, em primeiro lugar, da seleção do material para servir como caixa nos ensaios de carburização. Dois materiais foram avaliados: i) aço; e, ii) porcelana.

Para testar o desempenho do revestimento no ensaio de carburização nessas caixas, um revestimento à base de níquel (NiMoCr) foi modificado com adição de 5% de Al, em peso, (NiMoCr + 5Al).

Assim, distintos corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio de carburização, a 950 °C, durante 6 h, nas seguintes condições:

- a) na presença de grânulos de carvão vegetal (CV); e,
- b) na presença de grânulos de carvão vegetal com ativador (AT) (Na_2CO_3).

Ambos ocorreram em duas caixas de carburização distintas: a feita de aço AISI 1020 e recipiente de porcelana de mesmo volume. A influência do material de caixa sobre a dureza dos revestimentos em relação à condição como depositado está apresentada na **Figura 4.1**.

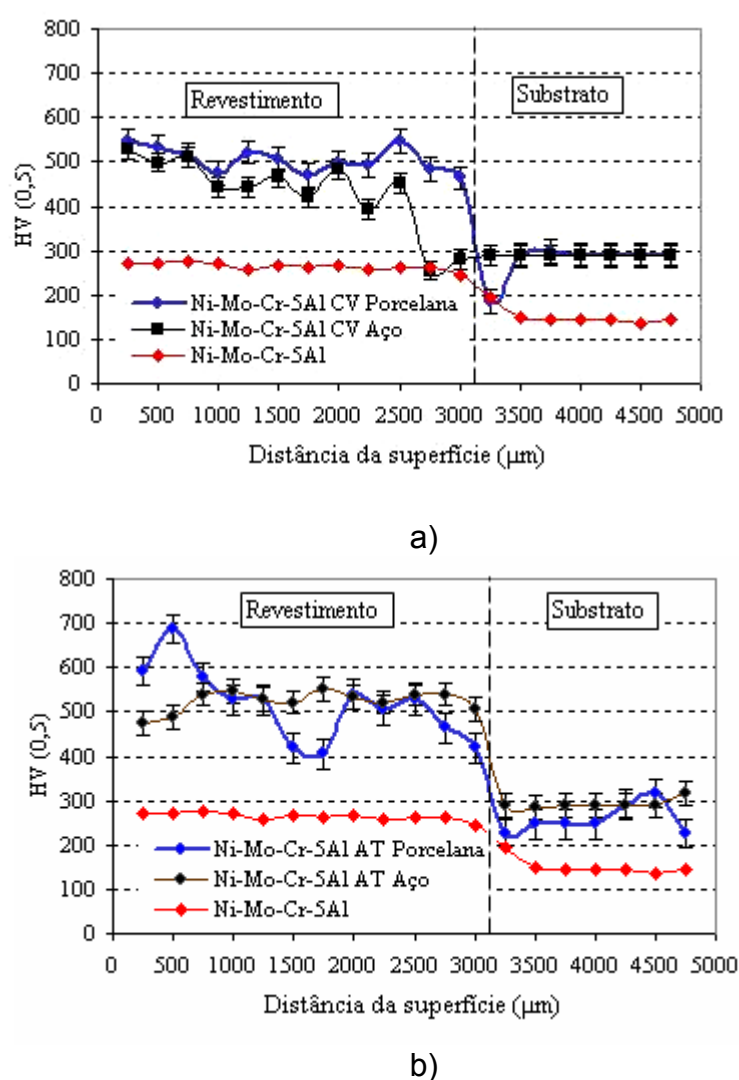


Figura 4.1 – Perfil de microdureza dos revestimentos Ni-Mo-Cr na presença de grânulos de carvão vegetal; b) na presença de grânulos do carvão vegetal com ativador.

Quando expostos a 950 °C na presença de grânulos de carvão vegetal, **Figura 4.1 a)** os revestimentos apresentaram uma considerável elevação de dureza em relação à liga como processada. Essa elevação pode ser atribuída à difusão do carbono na liga e, eventualmente, de alguma fase formada em função da elevação da temperaturas.

Entretanto, o perfil do revestimento testado no recipiente do porcelana apresentou uma ligeira elevação do perfil de dureza quando comparado ao perfil do revestimento testado na caixa de aço.

Os perfis de microdureza medidos nos revestimentos após a carburização, na presença do ativador, que faz o ambiente ser fortemente carburizante, mostraram oscilações de dureza significativas após processamento em caixas de porcelana, **Figura 4.1- b.** Esse comportamento sugere a segregação do carbono no revestimento com eventual formação de carbonetos e empobrecimento de outras regiões.

Numa formulação de síntese, pode-se afirmar que, o resultado mostrou que o material utilizado como caixa influencia o perfil de microdureza. A diferença encontrada nos perfis de dureza pode ter ocorrido devido às diferenças entre as taxas de resfriamentos desses materiais. Convém salientar a porcelana é um material cerâmico e o aço metálico. Esses dois materiais apresentam diferentes coeficientes de dilatação térmica e, de resfriamento. A literatura recomenda que o resfriamento de caixas de carburização ocorra de maneira acelerada. SILVEIRA (2002) sugere que resfriamento seja feito ao ar para evitar o aumento de CO₂ na mistura gasosa e, conseqüentemente, interferir no ensaio de carburização devido à tendência de descarburizar a amostra.

Dessa forma, o presente trabalho optou em trabalhar com caixa de aço AISI 1020, porque é largamente utilizada em processos de cementação em caixa e por ser da família de materiais que operam em ambientes susceptíveis ao fenômeno de carburização.

4.2 INSPEÇÃO DOS REVESTIMENTOS

As diferentes misturas de pós foram depositadas em forma de cordões, como mostra a **Figura 4.2**. Em seguida, os mesmos foram inspecionados para verificar a presença de defeitos como poros ou trincas:

- a) por inspeção visual;
- b) teste de líquido penetrante, VP-30 (visível lavável à água, biodegradável e de alta sensibilidade).

Os revestimentos modificados com adição de até 25% Al, em peso, revelaram uma boa qualidade superficial, sem presença de trincas ou porosidade superficial, exceto no início e no final do cordão. Todavia, os revestimentos modificados com adição de 30 e 35% de adição de alumínio apresentaram trincas transversais que se desenvolveram durante o processo de resfriamento. Isso pode significar a supersaturação da matriz γ com produção de fases de baixa tenacidade que não suportaram as diferenças de contração do substrato e dos cordões. Uma outra possibilidade é pelo fato de formação de múltiplas camadas de revestimentos, no caso, camadas de óxidos, intermetálicos. Adicionalmente, os revestimentos modificados com adição de 35%Al (NiMoCr-35Al) apresentaram poros.

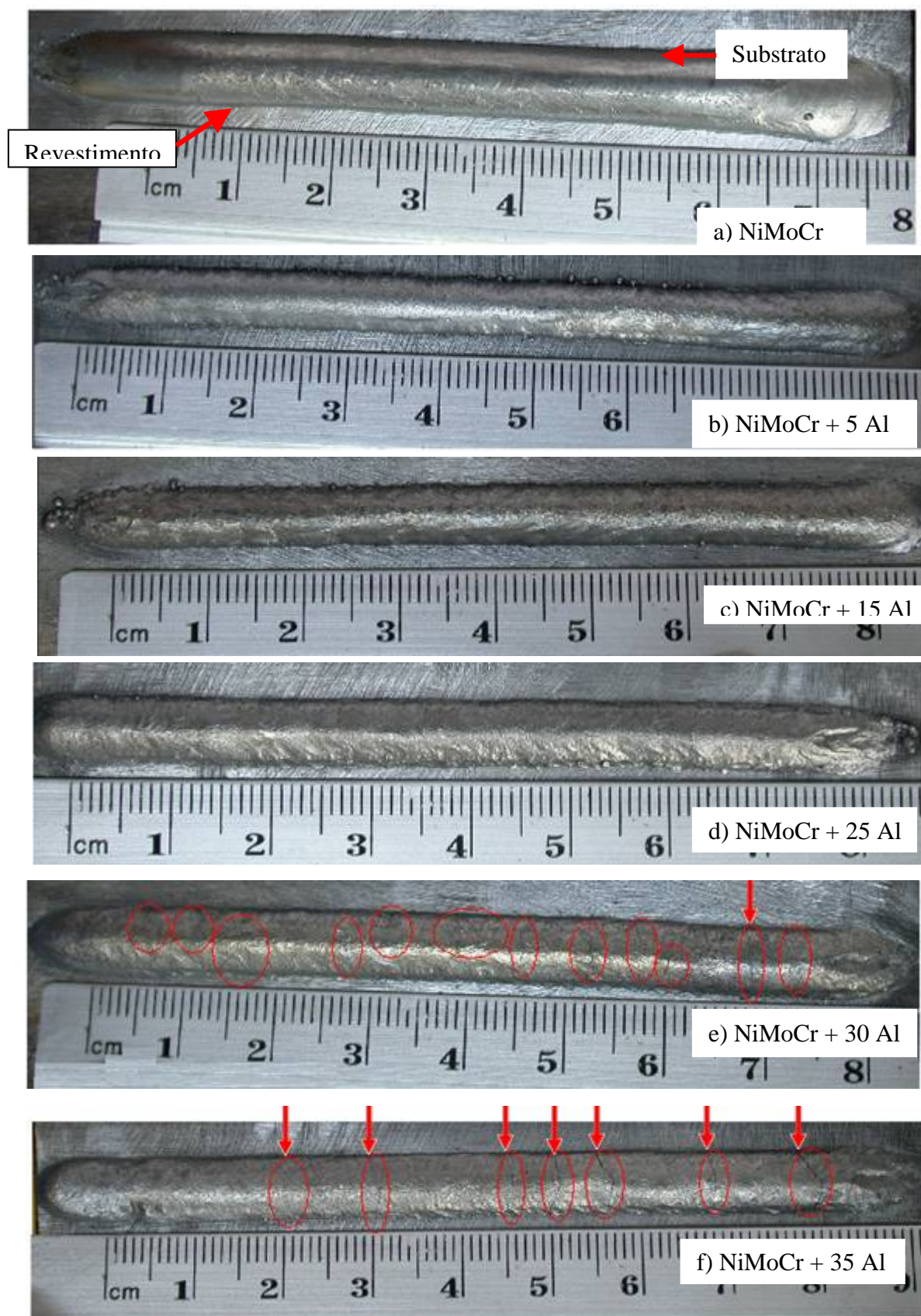


Figura 4.2 – Aspecto visual dos revestimentos depositados

Os revestimentos foram seccionados transversalmente em relação à direção de deposição e suas geometrias (largura e altura) estão indicadas na **Figura 4.3 a)** e **Figura 4.3 b)**.

Na **Figura 4.3 a)** observa-se que o cordão do revestimento da liga à base de níquel (NiMoCr) como processada, apresentou um a altura de 3,48 mm e uma altura de 7,01 mm. Observa-se, de um modo geral que o aumento na concentração do alumínio resultou em aumento de molhabilidade, sugerindo maior facilidade para revestir áreas grandes pela sobreposição dos cordões. Observou-se também que a qualidade dos cordões avaliados, por inspeção visual, é função da composição da liga depositada.

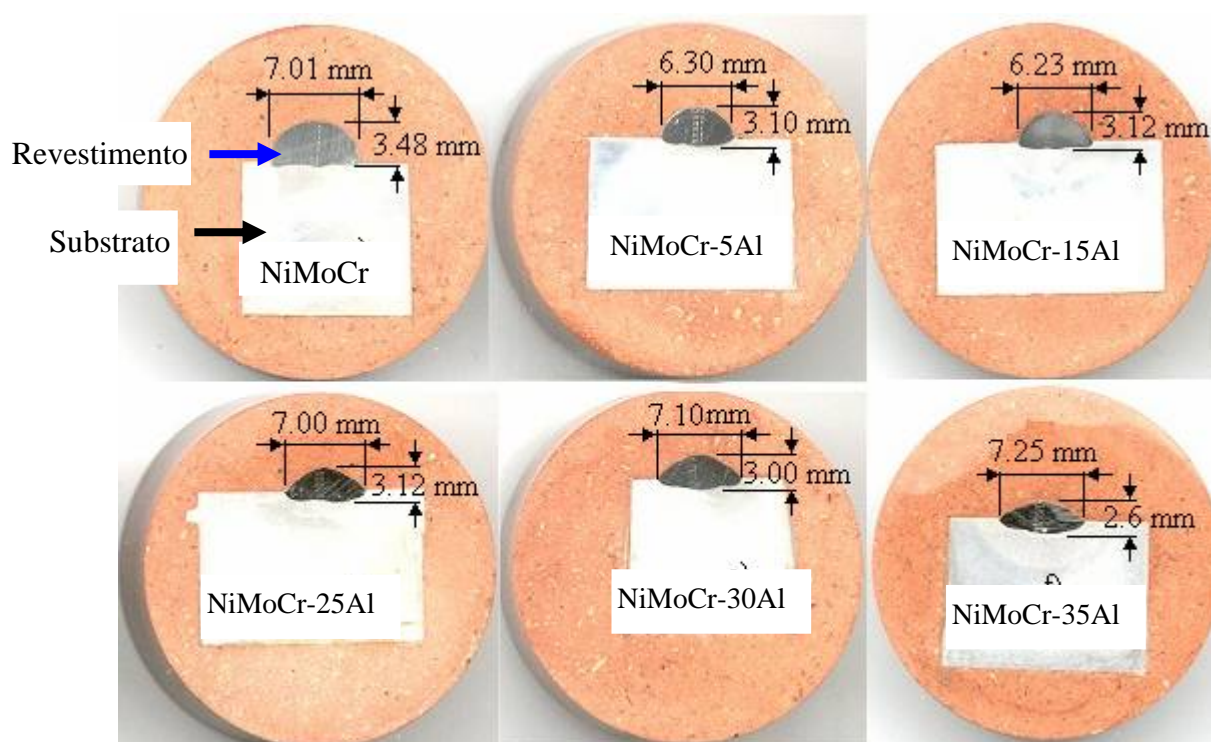


Figura 4.3 – As dimensões dos revestimentos como depositados. a) como depositado; b) NiMoCr-5Al; c) NiMoCr-15Al; d) NiMoCr-25Al; e) NiMoCr-30Al; f) NiMoCr-35Al;

4.3 VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS DE CARBURIZAÇÃO

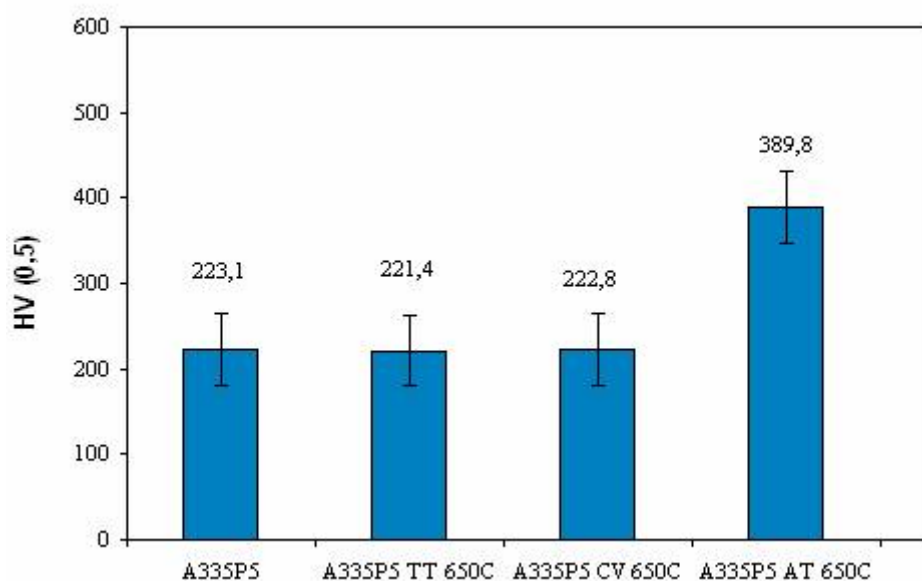
A validação do procedimento de teste em ambiente carburizante foi inicialmente feita no aço A335P5(5% Cr, 0,5%Mo), que é utilizado em refinarias nas caldeiras à vapor e superaquecedores sujeitos à deposição de coque.

Cinco amostras de aço A335P5 foram avaliadas, nas seguintes condições:

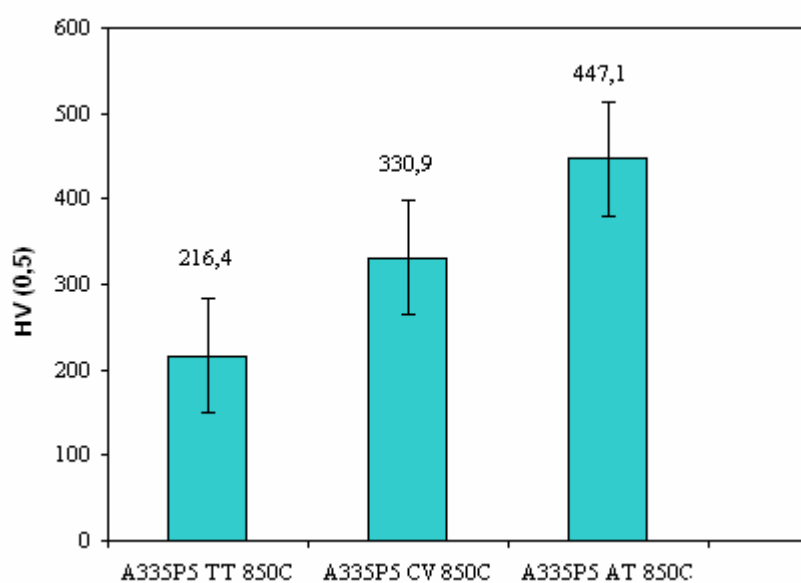
- a) como recebido;
- b) ensaio de carburização à 650 °C, na presença de grânulos de carvão vegetal;
- c) ensaio de carburização à 850 °C, na presença de grânulos de carvão vegetal;
- d) carburizados a 650 °C, na presença de grânulos de carvão vegetal com adição do ativador (Na_2CO_3), que faz o meio ser fortemente carburizante.
- e) ensaio de carburização à 850 °C na presença do ativador.

O tempo de exposição foi de 6 h. Na **Figura 4.4** estão apresentados as durezas médias do aço A335 P5, de superfícies diretamente expostas nessas condições.

Observa-se que, na temperatura de 650°C, a exposição a essa temperatura e o ensaio de carburização não alteraram a dureza desse aço. Entretanto, ocorreu um aumento da dureza pela exposição ao ambiente fortemente carburizante. Um aumento de temperatura de 650 °C para 850 °C resultou em maiores durezas em função de maior difusividade do C. Aumentos de dureza mais significativos foram medidos em corpos-de-prova expostos em ambientes carburizantes com ativador, com a temperatura de 850 °C resultando em maiores durezas. Isso está de acordo com a literatura [SZAKÁLOS (2004)], segundo a qual a difusão do carbono é facilitada pela maior solubilidade na austenita (γ).



a)



b)

Figura 4.4 – Variação da dureza do aço A335 P5 em função das condições de ensaio de carburização.

Assim, esse ensaio permitiu verificar:

- o aço permaneceu estável quando exposta à temperatura de 650 °C e 850 °C.
- A exposição do aço A335P5 à temperatura de 650 °C, na presença do carvão vegetal não alterou a dureza do aço.

iii) a presença do ativador no ambiente carburizante a 650 °C provoca aumento significativo de dureza.

iv) O aumento da temperatura de teste para 850 °C revelou que, apesar da ligeira queda de dureza medida, após a exposição ao ar, a presença de carvão vegetal resultou em aumento significativo de dureza (+100%), aumento este que é amplificado ($\approx 200\%$) pela presença de ativador no ambiente carburizante.

v) em qualquer das temperaturas, a presença do ativador, elevou o valor médio de dureza, quando comparado com ensaio na presença do carvão vegetal.

4.4 DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS DE NÍQUEL

Nesta etapa do trabalho pretendeu-se quantificar a resposta dos revestimentos de liga de níquel comercial à temperatura e em ambientes carburizantes e, com isso, identificar, separadamente, o efeito da temperatura e da difusão do carbono sobre os revestimentos.

4.4.1 Efeito da temperatura

Revestimentos processados com a liga de níquel original foram avaliados nas seguintes condições:

- a) como depositado;
- b) exposta à temperatura de 650 °C , durante o tempo de 6 h e resfriado ao ar.
- c) exposta à temperatura de 850 °C, durante o tempo de 6 h e resfriado ao ar.

O resultado está mostrado na **Figura 4.5**.

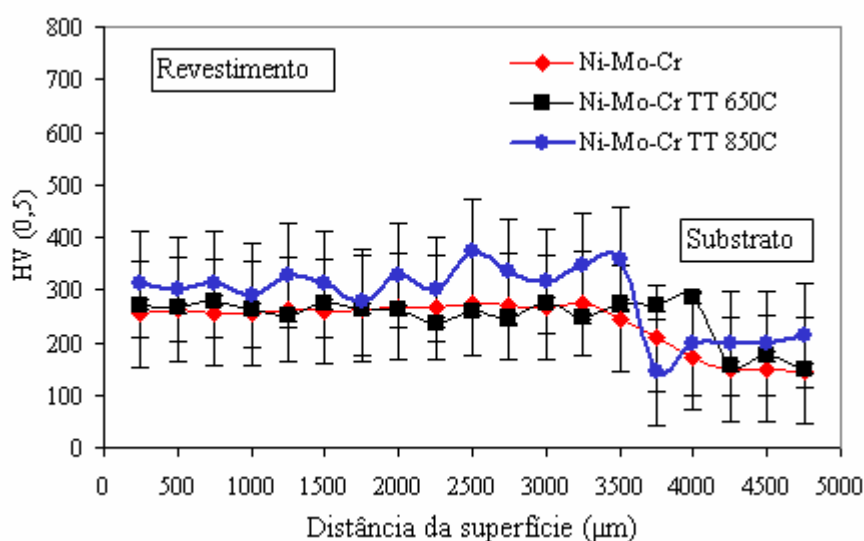


Figura 4.5 – Perfil de microdureza da Superliga à base de níquel, durante 6h a 650° C e 850°C: como depositado e tratado termicamente;

Os resultados mostram que os revestimentos são estáveis a 650 °C, traduzido pela uniformidade dos perfis de dureza em relação à condição como depositado. Oscilações na dureza foram medidas após exposição a 850 °C, estando de acordo com a literatura para revestimentos de superligas de níquel em estudo [D'OLIVEIRA& GRAF, 2004]. As ligas Hastelloy C (endurecíveis por solução sólida), com seus elevados teores de molibdênio, foram, inicialmente, desenvolvidas para uso devido à sua alta resistência a ácidos. Devido aos altos teores de cromo é resistente à oxidação e pode ser usada a temperaturas até 1100°C.

Na **Figura 4.6** está mostrado o aspecto da microestrutura observada em microscópio óptico da liga comercial (NiMoCr), como depositada.

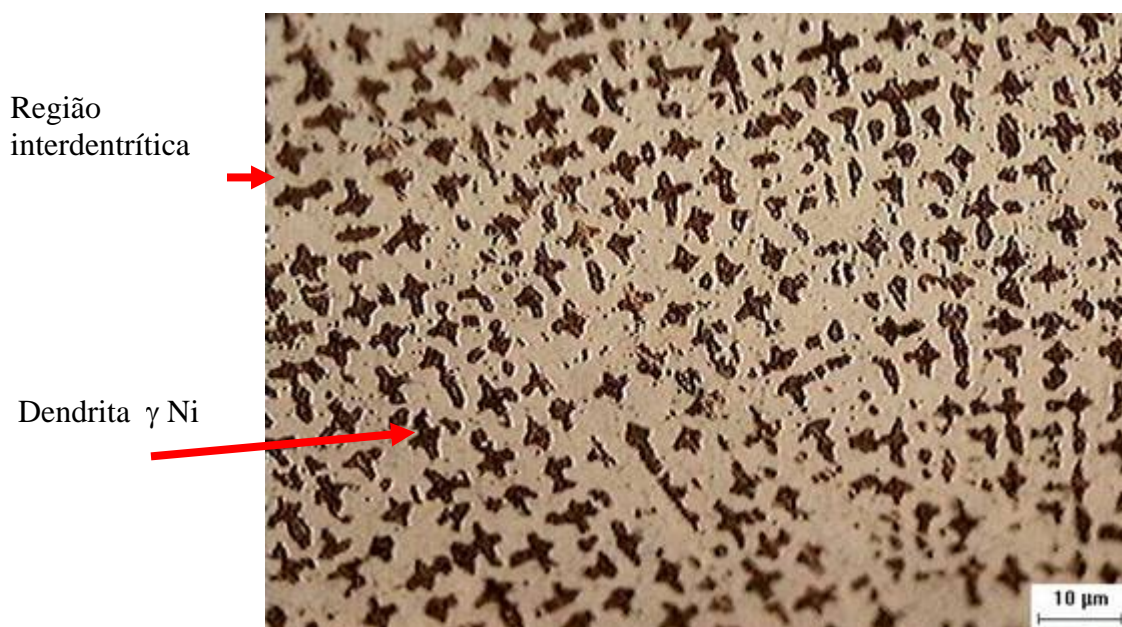


Figura 4.6 – Microestrutura da liga à base de Níquel NiMoCr

A avaliação inicial da microestrutura, **Figura 4.6**, realizada com o auxílio de microscopia óptica, revela, em depósitos de liga original, uma estrutura dendrítica de solidificação com uma solução sólida rica em Ni, na região dendrítica (γ) e regiões interdendríticas ricas em elementos de liga como Cr, Mo e W.

4.4.2 Efeito do ambiente carburizante

O revestimento de superliga de Ni foi submetido ao ensaio de carburização, por 6 h, nas seguintes condições:

- i) nas temperaturas de 650 °C na presença de grânulos de carvão vegetal (CV)
- ii) nas temperaturas de 850 °C na presença de grânulos de carvão vegetal (CV)
- iii) nas temperaturas de 650 °C na presença de grânulos de carvão vegetal com ativador (AT)
- iii) nas temperaturas de 850 °C na presença de grânulos de carvão vegetal com ativador (AT)

O resultado está apresentado na **Figura 4.7**.

O desempenho nestas condições de ensaio mais severas apresenta alterações significativas medido pelos perfis de microdureza destes revestimentos. Verificou-se que, em ambiente carburizante, o revestimento seguiu tendência idêntica à do aço A335 P5 (**Figura 4.4**), ou seja, um aumento da dureza com a temperatura, por sua vez incrementado com o aumento da agressividade do meio. Comportamento atribuído à facilidade de difusão do carbono na matriz da superliga presente em todas as temperaturas de teste.

Observou-se, ainda, que na presença do ativador, na face exposta diretamente ao meio, o perfil de microdureza perde a uniformidade, sugerindo que ocorre concentração do carbono ou formação de carbonetos, comportamento mais acentuado para as temperaturas de 850 °C.

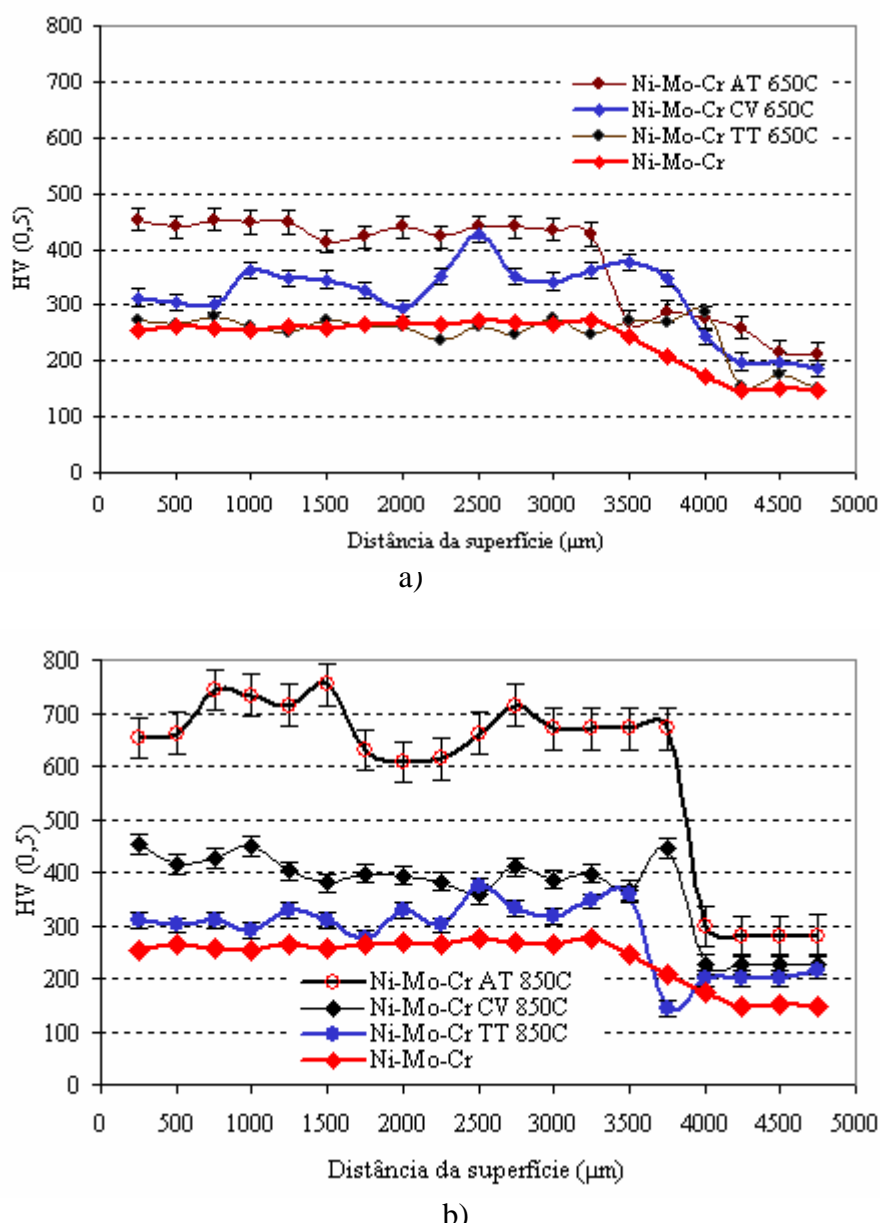


Figura 4.7 – Perfil de microdureza da Superliga à base de níquel, durante 6h a 650 °C e 850 °C: a) carburizada na presença do carvão; e, b) na presença do ativador

A **Figura 4.8** mostra o aspecto da microestrutura observada em pelo microscópio ótico da liga comercial (NiMoCr), a) como depositada, b) exposta à temperatura de 650 °C e, c) submetida ao ensaio de carburização na presença do ativador à 650 °C (ataque rápido), na qual estão presentes carbonetos.

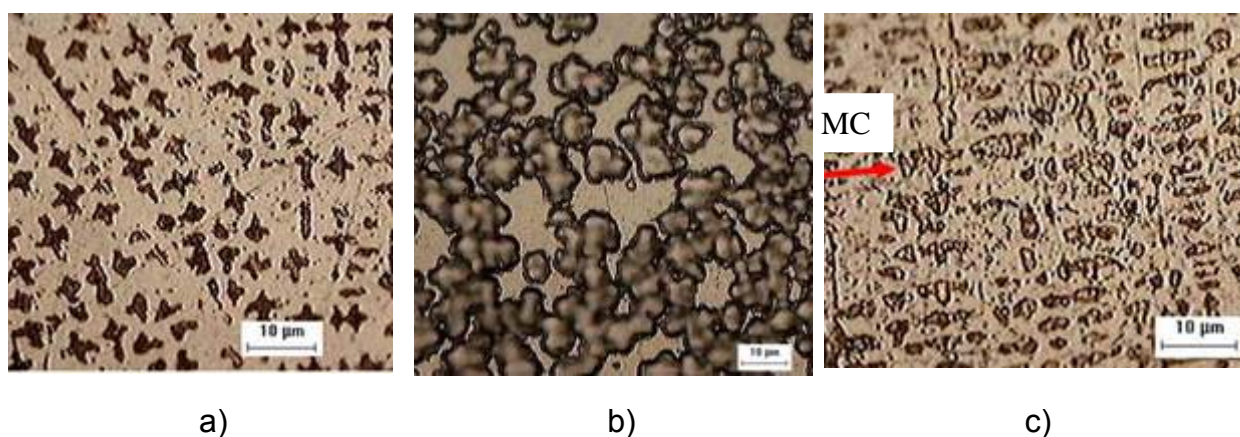


Figura 4.8 – Microestrutura da liga à base de Níquel NiMoCr a) como processada b) exposta termicamente e, b) exposta à temperatura de 650°C por 6 horas e, c) carburizada a 650 °C , por 6 h, na presença do ativador (ataque rápido).

Uma vez comprovada a eficiência da carburização na presença do ativador (AT) os ensaios que se seguiram foram feitos nessa condição sendo abandonado, portanto, a utilização de grânulos de carvão vegetal (CV).

Para confirmar o ingresso do carbono para o interior do Nistelle-C, foram realizados ensaios por difração de R-X nos revestimentos, da liga original; b) liga original exposta à 850 °C; c) liga original carburizada à 850 °C na presença do ativador. O resultado está apresentado na **Figura 4.9**.

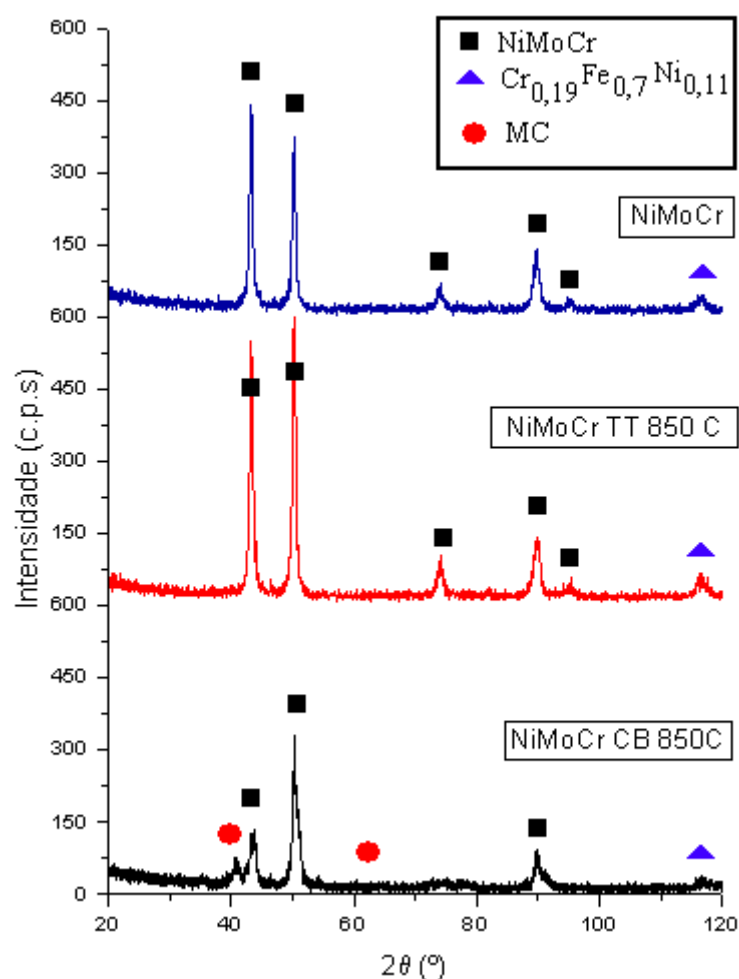


Figura 4.9 – Difratogramas do revestimento original a) como depositado; b) exposto à temperatura de 850°C; c) carburizado à temperatura de 850°C com ativador).

Os revestimentos da liga original como depositado e exposta à 850 °C essencialmente, apresentaram as mesmas fases enquanto que no revestimento submetido ao ensaio de carburização apareceu uma nova fase dispersa, que foi identificada como um carboneto complexo MC, onde o M (Fe, Cr) concluindo-se, assim, que estes revestimentos são permeáveis ao carbono, como conseqüente comprometimento de suas características. A presença do ferro na composição do carboneto ocorre pelo fato de fazer parte da composição química do Nistelle-C e, principalmente, proveniente do substrato pelo fenômeno de diluição, como sugere a **Figura 4.30**.

O difratograma também mostra que esses revestimentos formam uma fase $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$ (CFC). O resultado ainda revela uma grande concentração do elemento Cr e Fe. O cromo surge do elevado teor de sua composição (16.5%). No entanto, não foi detectada a formação de uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), apenas fases ricas em cromo, em depósitos de Nistelle-C. Estudos [PALASANTZAS et al (2004), KOCHMANSKA et al. (2006)] mostram que nos aços ferríticos a camada de óxido de cromo só se forma quando os teores de Cr na liga forem superiores a 11% e nos austeníticos com teores superiores a 17%, sempre a baixas pressões de oxigênio.

Assim, três possíveis justificativas para a não detecção da camada de óxido de cromo seriam: i) o teor do Cr (16,5%Cr), no revestimento processado por PTA, não é suficiente para formar a camada de cromo na matriz austenítica de níquel; ii) ocorre a formação de camadas muito finas de óxidos protetores que não poderiam ser identificadas pela técnica empregadas de difração de Raios-X e iii) a camada de óxido de cromo foi removida durante a limpeza da amostra, por ser a mais externa, ou ter trincado e ter ocorrido o descascamento na fluência e ciclos térmicos ou ainda removido durante o processo de corte do topo, para deixá-la plana, durante o processo de preparação do corpo-de-prova para o ensaio de difração de Raios-X, situações essas previstas pela literatura [LIMA (2002)].

Para avaliar eventuais perdas de elementos de liga, estudar a sua distribuição e correlacionar com o grau de diluição uma microanálise semi-quantitativa da composição química, empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersion Spectroscopy) foi realizada no revestimento de Nistelle-C, como depositado (NiMoCr) e no nistelle-C exposto ao ensaio de carburização à 850°C. O resultado é apresentado na **Figura 4.10**.

Os resultados confirmam os elementos presentes em cada liga. Observa-se que não há nenhuma perda de nenhum elemento. Não foi possível detectar a presença do carbono porque o EDS utilizado não registra fases presentes inferiores a 1%, em peso, ou elemento com peso atômico inferior a oito (oxigênio).

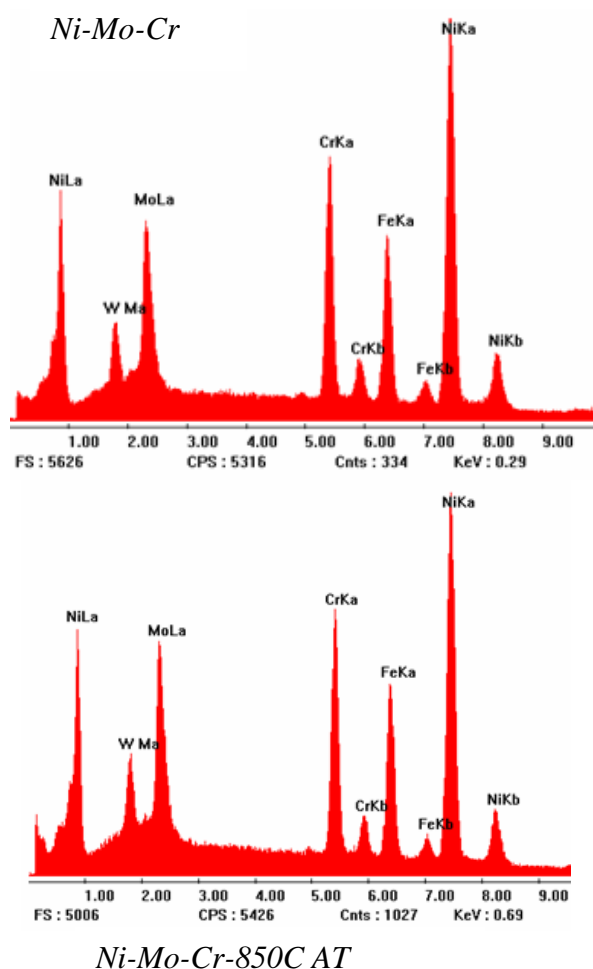


Figura 4.10 – Espectro EDS de raios-x de revestimentos de Ni-Mo-Cr

A **Figura 4.11** apresenta as microestruturas do Nistelle-C observadas no MEV, nas seguintes condições: a) da liga original como processada; b) a liga original exposta à temperatura de 650 °C; c) a liga original exposta à temperatura de 850 °C; d) a liga original carburizada à 850 °C.

A microestrutura apresenta a matriz austenítica de níquel e fases interdentrícas **Figura 4.11.a**. A exposição à 650 °C (**Figura 4.11.b**) apresenta uma estrutura estável aumentando a temperatura para 850 °C (**Figura 4.11.c**) provoca precipitação de novas fases, a atmosfera carburizante intensifica a precipitação, **Figura 4.11.d**, confirmando o comportamento anteriormente observado [D'OLIVEIRA&GRAF (2004)].

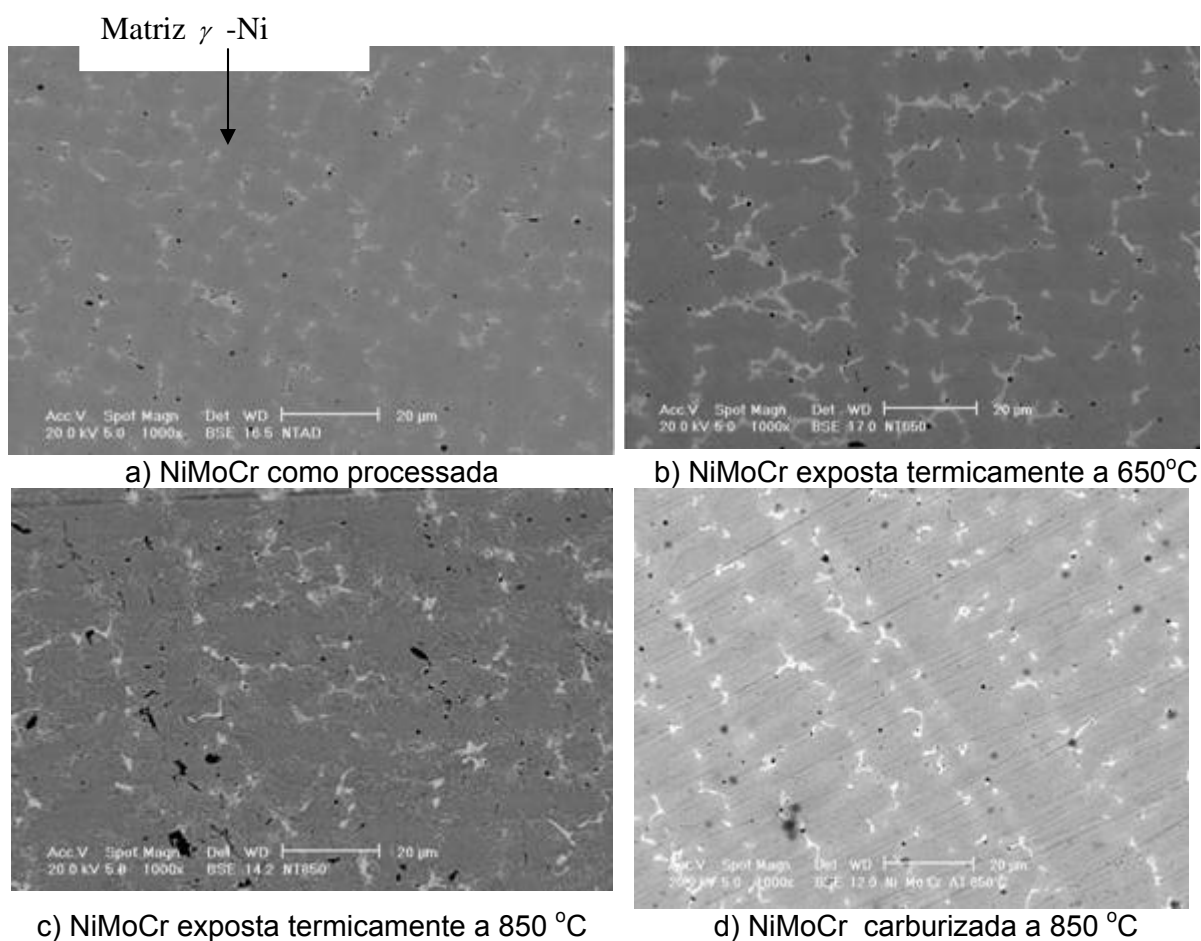


Figura 4.11 – Microestruturas NiMoCr observadas no MEV; a) da liga original como processada; b) a liga original exposta à temperatura de 650 °C; c) a liga original exposta à temperatura de 850 °C; d) a liga original carburizada à 850 °C.

4.4.3 Camada carburizada

A profundidade de difusão do carbono pode ser medida pela espessura da camada carburizada nas diferentes condições de teste. A **Figura 4.12** apresenta a camada carburizada da liga à base de níquel submetida ao ensaio de carburização na presença do ativador, à 850 °C, na face exposta diretamente ao meio e em uma seção mais interna do revestimento.

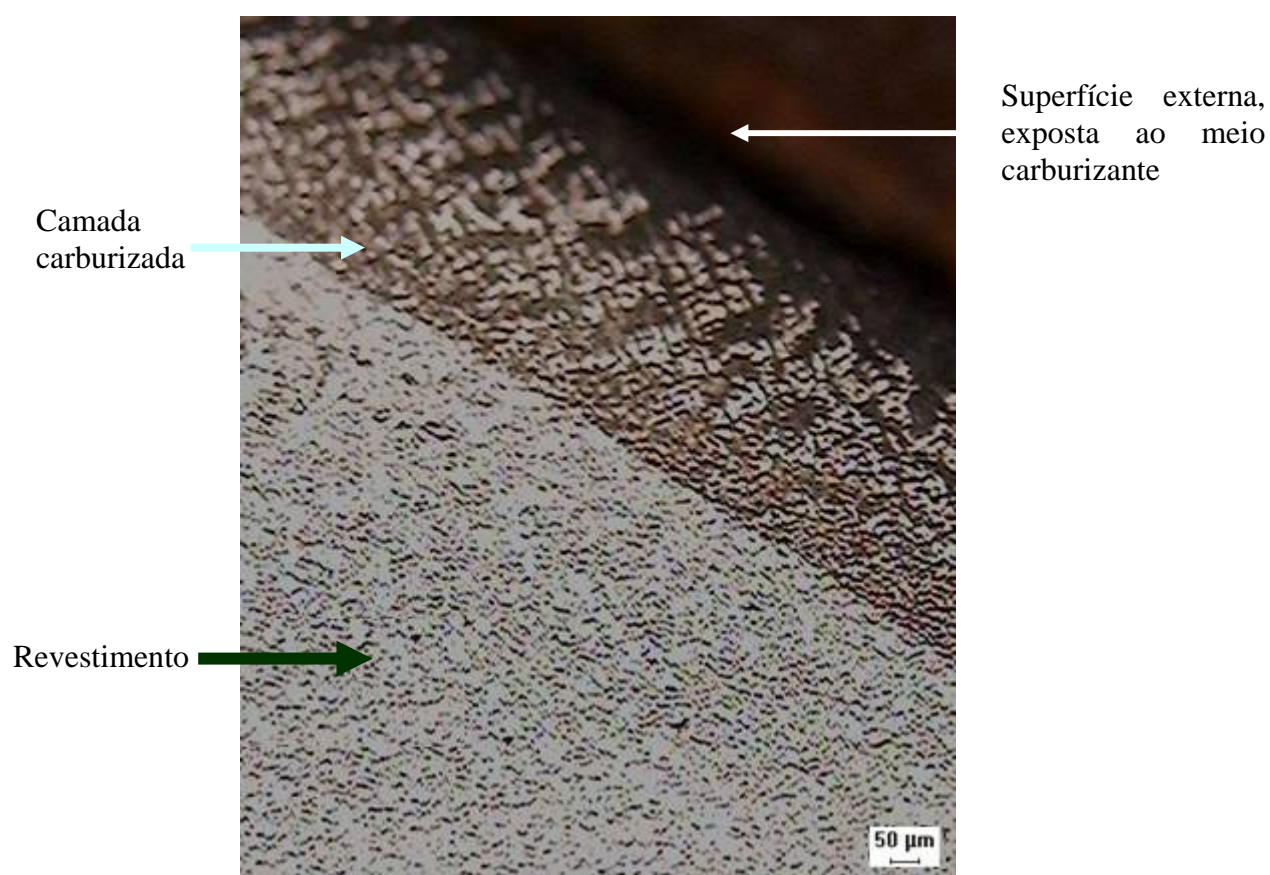


Figura 4.12 – Microestrutura de M.O. do revestimento de Ni-Mo-Cr Carburizado na presença do carvão com ativador a 850 °C.

A camada carburizada observada na seção mais interna do revestimento da **Figura 4.12** como se esperava, revela que a carburização foi intensa junto da superfície externa do revestimento. Por outro lado a microestrutura apresenta uma região uniforme de carburização, uma vez que não há indícios da presença de pites nas superfícies ensaiadas. Essa é uma das características de ligas à base de níquel, com alto teor de molibdênio. Apresentam boa resistência à corrosão por fadiga e resistência à formação de pites.

4.5 REVESTIMENTOS MODIFICADOS PELA ADIÇÃO DO AL

Nesta etapa foi avaliada a estabilidade às altas temperaturas de revestimentos processados com ligas modificadas bem como sua permeabilidade ao carbono após exposição em ambiente carburizante.

4.5.1 Efeito da adição do alumínio

O efeito da adição do alumínio à liga de Níquel atomizada na dureza dos revestimentos produzida está apresentada na **Figura 4.13**.

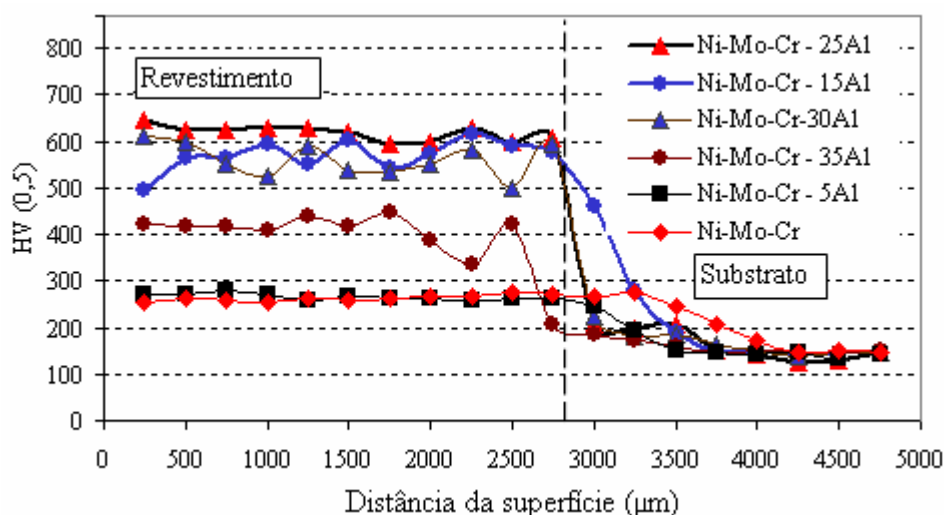


Figura 4.13 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de alumínio.

Observa-se que a adição de alumínio altera a dureza dos revestimentos. O aumento do alumínio ocasionou a elevação da dureza. Essa elevação teve o seu maior valor no revestimento processado pela adição de 25%Al. Analisando este comportamento de acordo com o respectivo diagrama de fases Ni-Al (**Figura 2.11**) o pico de dureza para 25%Al, em peso, pode ser associado, essencialmente, à presença de fase intermetálica NiAl e presença da camada de óxido.

Observa-se, ainda, que para maiores adições de alumínio, 30%Al e 35%Al, em peso, os perfis de dureza apresentaram irregularidades ao longo da seção transversal dos revestimentos, mais pronunciados para a maior quantidade de

alumínio. A presença de novas fases, do tipo Ni_5Al_3 poderá ser responsável por este comportamento.

A influência da adição de alumínio sobre o desenvolvimento de microestrutura dos revestimentos foi analisada no microscópio ótico. O resultado está apresentado na **Figura 4.14**.

A **Figura 4.14-a**, que serve com referência, apresenta a microestrutura da superliga à base de níquel (NiMoCr) como recebida, já analisada na **Figura 4.6**. A adição de 5% Al, **Figura 4.14-b**, há presença de uma fase globular dispersa de maneira homogênea pelo revestimento. Por outro lado, as regiões interdendríticas ficaram mais alongadas (em forma de filmes alongados).

A adição de Al até 15% Al (em peso) **Figura 4.14-c**, provocou o aparecimento de novas fases (regiões escuras) e acima de 25%Al (em peso) observa-se uma alteração na cinética de solidificação traduzida pela estrutura celular. Esta mudança pode estar associada à presença de reações exotérmicas, esperadas quando da formação de fases intermetálicas à base de Ni-Al que provocam um aumento de temperatura da poça de fusão, como já foi observado por [ALMEIDA & D'OLIVEIRA (2004)]. Ainda ALMEIDA & D'OLIVEIRA (2004) demonstraram que a adição de alumínio à liga de níquel provoca alterações em sua microestrutura pela alteração de seu equilíbrio termodinâmico, levando ao desenvolvimento de fases intermetálicas ricas em alumínio. Além disso, constataram que o desenvolvimento de fases intermetálicas ricas em alumínio apresenta características exotérmicas, o que pode influenciar a cinética de solidificação.

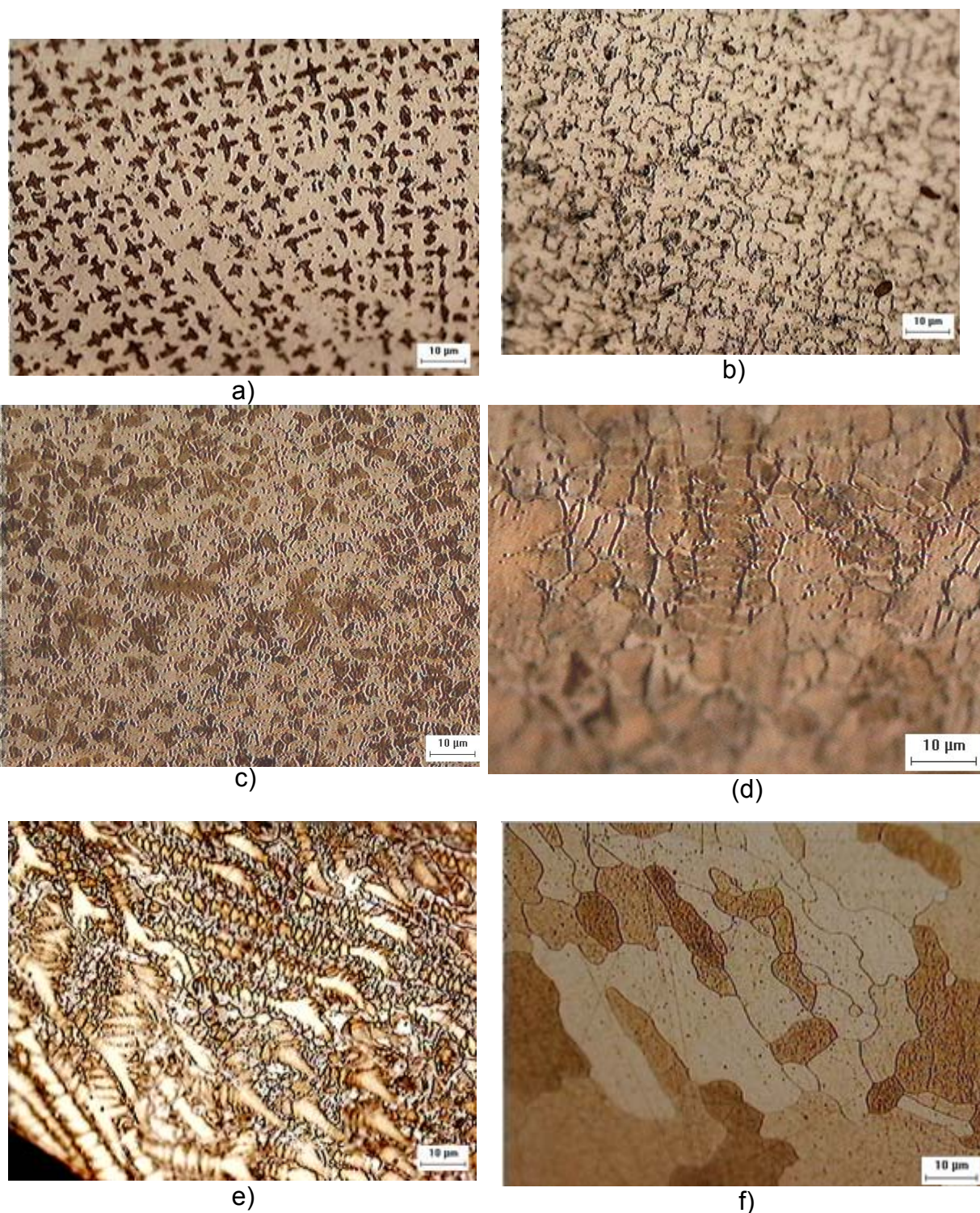
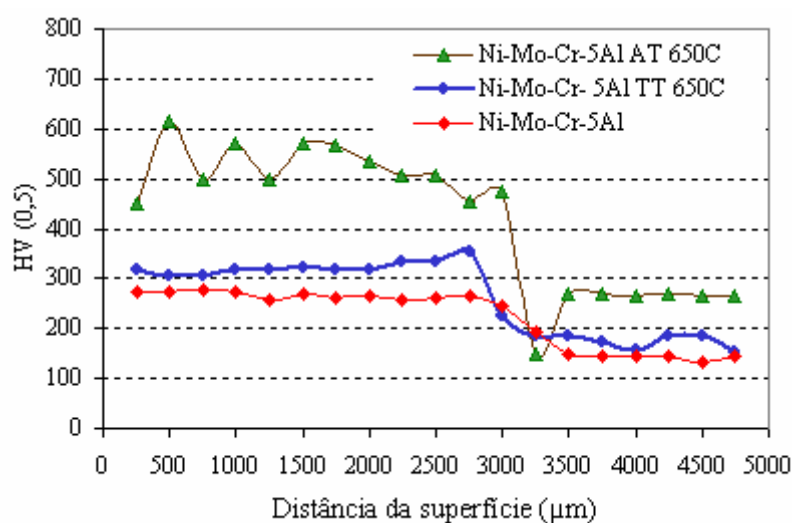


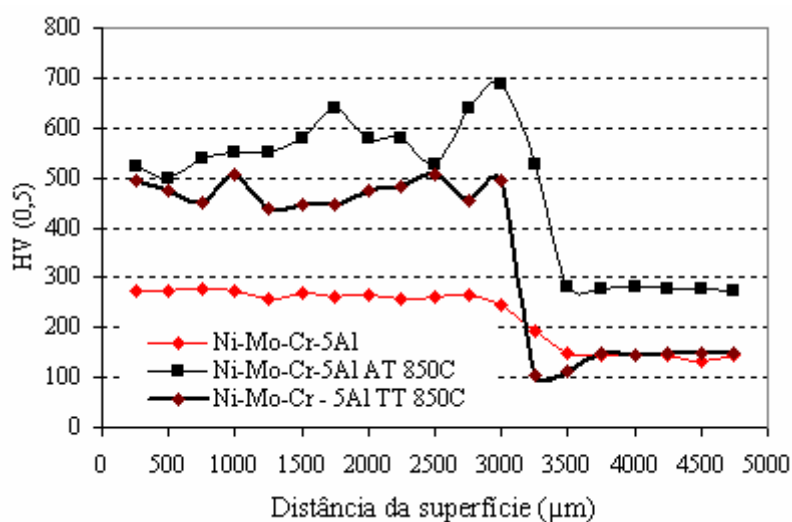
Figura 4.14 – Microestruturas do revestimento de liga de níquel a) como processada; b) modificada com adição de 5%Al, em peso c) modificada com adição de 15%Al, em peso d) modificada com adição de 25%Al, em peso; e) modificada com adição de 30%Al, em peso; f) modificada com adição de 35%Al, em peso.

4.5.2 Revestimento modificado pela adição de 5%Al

O perfil de microdureza dos revestimentos modificados pela adição 5% de alumínio (NiMoCr + 5%Al), nas diferentes condições de teste foi levantado e o resultado está apresentado na **Figura 4.15**.



a)



b)

Figura 4.15 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 5% Al; a) exposição à temperatura e carburização de 650°C e b) exposição à temperatura e carburização à de 850°C

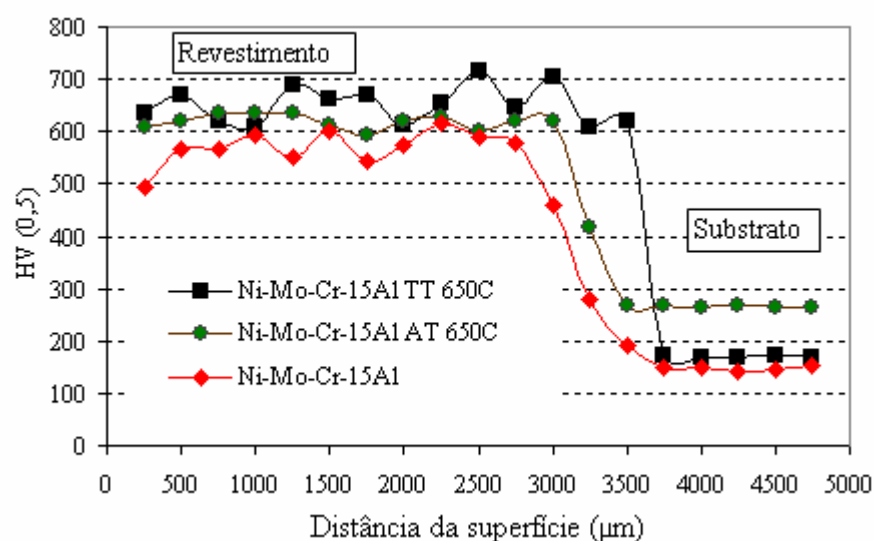
Para os revestimentos processados a partir da liga modificada com 5%Al (em peso), o comportamento é similar ao identificado nos revestimentos da liga original (NiMoCr) ocorrendo um incremento de dureza ao se aumentar a temperatura de ensaio. Variações na dureza de até 300 Hv foram medida entre a condição como depositado e, após a exposição a 850 °C, na presença do carvão vegetal com ativador. No entanto, as variações medidas foram inferiores às observadas nos depósitos processados com a liga original.

4.5.3 Revestimento modificado pela adição de 15%Al

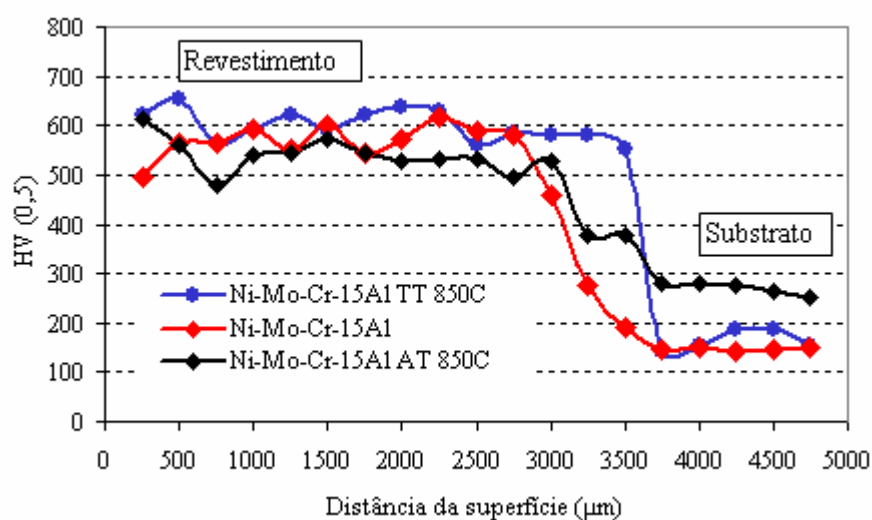
O comportamento dos revestimentos modificados pela adição de 15% de alumínio (NiMoCr 15%Al), quando expostos a meio fortemente carburizante. O perfil d emicrodureza foi levantado e o resultado está apresentado na **Figura 4.16**. O revestimento foi avaliado nas seguintes condições:

- a) como processada (NiMoCr-15Al);
- b) exposição à temperatura de 650°C (NiMoCr -15Al TT 650 C);
- c) ensaio carburização à 650°C (NiMoCr -15Al AT 650 C);
- b) ensaio de carburização à 850°C (NiMoCr -15Al AT 850 C);

Observa-se que o desempenho dos revestimentos alterou-se para adições de 15%Al (em peso). Os perfis de dureza não sofrem variações tão significantes em função das condições de teste. Variações de até 100Hv foram medidos nos revestimentos com 15%Al (em peso), entre a condição como depositado e após exposição à 850 °C. O comportamento observado pode ser associado com a formação de fases intermetálicas e presença de carbonetos.



a)



b)

Figura 4.16 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 15% alumínio. a) exposição à temperatura e carburização de 650 °C e b) exposição à temperatura e carburização à de 850 °C

Para identificar as fases presentes em revestimentos processados pela adição de 15%Al (NiMoCr-15Al), ensaios de difração de Raios-X foram realizados. Os difratogramas na condições como depositado, exposto à temperatura de 850 °C e carburizado à temperatura de 850°C estão apresentados na **Figura 4.17**

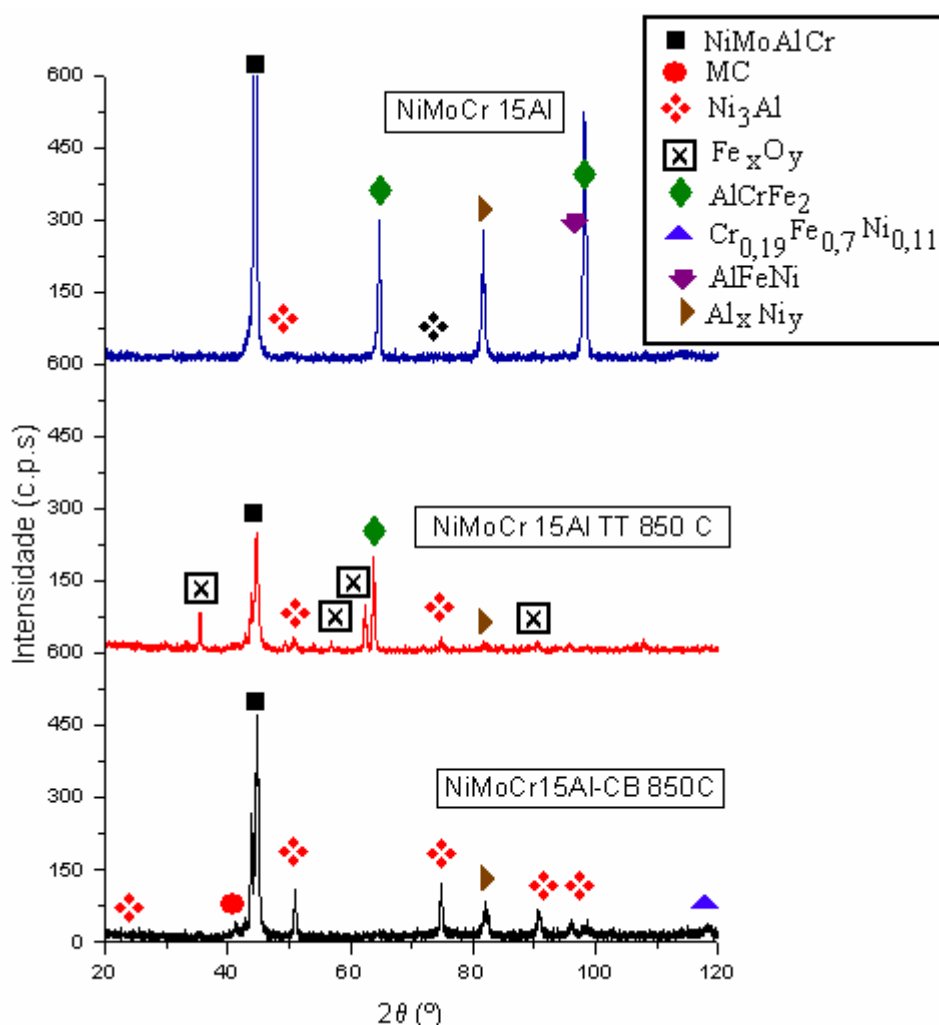


Figura 4.17 – Difratoograma do revestimento modificado com adição de 15%Al a) como depositado b) exposto à temperatura de 850°C c) carburizado à temperatura de 850°C com ativador)

Os difratogramas detectaram a presença de novas fases, com adição de 15%Al, nomeadamente o intermetálico do tipo Ni_3Al , com pouco poder protetor, e outras fases como AlNi (Fe, Co) (principal fase da composição da alumina), AlCrFe_2 , Al_xNi_y que são responsáveis pelo comportamento observado. Entre os intermetálicos possíveis para serem formados, em função de elementos de ligas que compõem (Ni, Al, Cr, Fe (presente na liga e fruto da diluição), Mo, W e C) o Nistelle-C são: i) do sistema Ni-Al: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_5Al_3 , Ni_3Al ; ii) do sistema Al-Cr: Al_7Cr , $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, Al_4Cr e AlCr_2 ; iii) do sistema Fe-Al: Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 ; iv) do sistema Ni-Fe: FeNi_3 ; v) do sistema Al-Mo: Al_8Mo_3 e Al_5Mo .

Ainda, fases como $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$ (fase sigma que causa a depleção do Cr e Si) e $\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$ (fase intermetálica) estão presentes nesse revestimento. Nota-se a predominância do cromo e alumínio sem, no entanto, formar camada de óxido de cromo nem de alumínio. Consultando a literatura [ASM International (2001)], nenhuma referência foi encontrada de que Nistelle-C forme camada de óxido de cromo, embora indicados para aplicações que exijam resistência ao calor e corrosão.

No revestimento exposto à temperatura ocorreu a formação de óxido de ferro. As fases presentes nos revestimentos são visualizadas nas microestruturas observadas no MEV, **Figura 4.18**, da liga modificada com adição de 15%Al; revestimento modificado com adição de 15%Al carburizada à 850 °C.

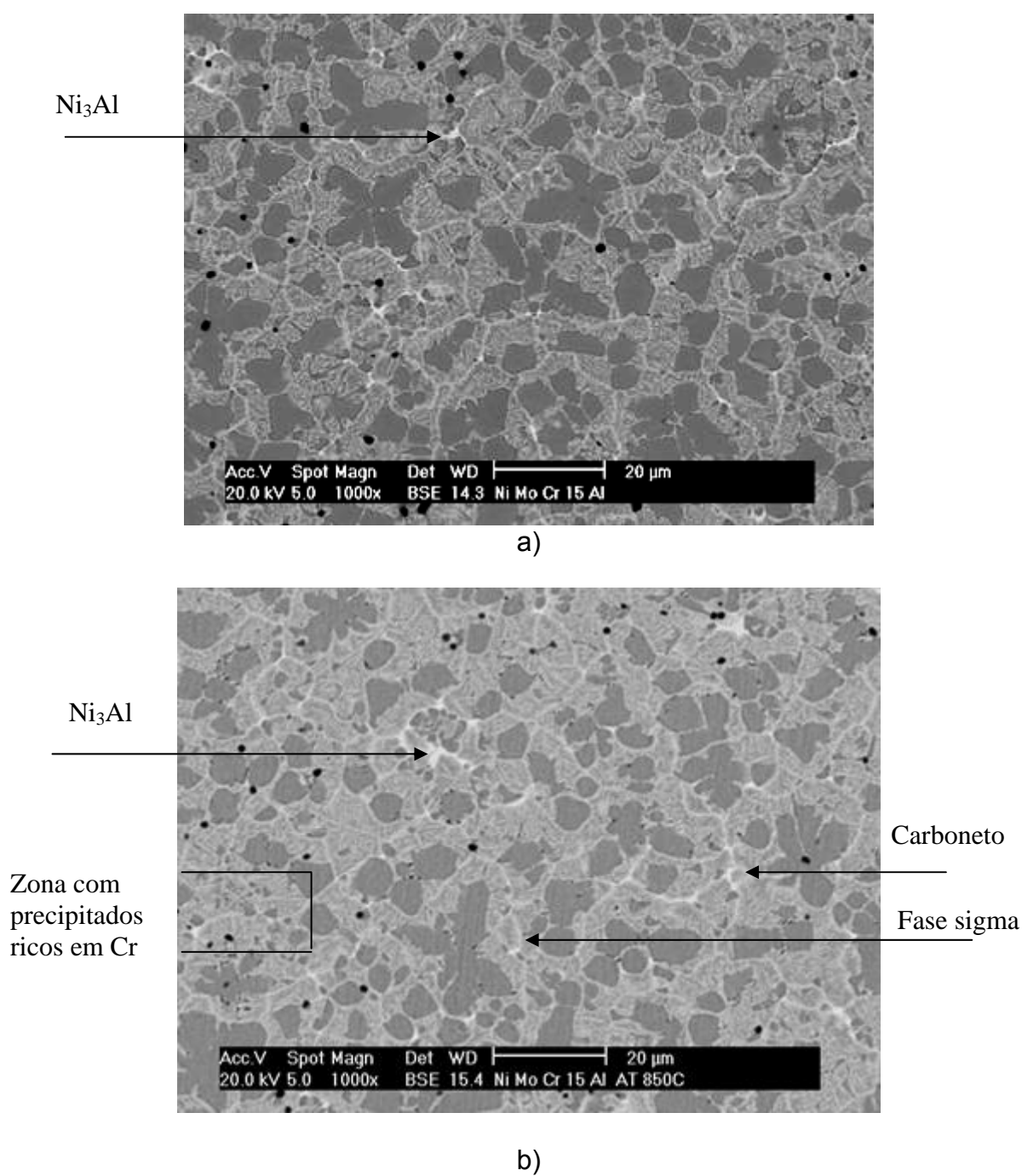
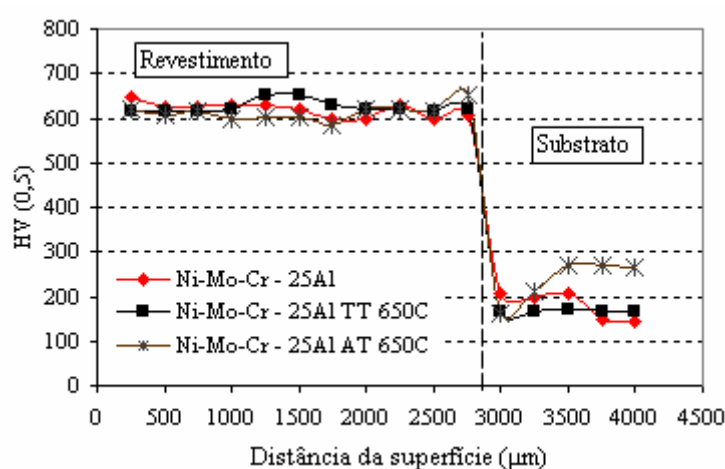


Figura 4.18 – Microestruturas observadas no MEV; a) da liga modificada com adição de 15%Al; b) revestimento modificado com adição de 15%Al carburizada à 850 °C.

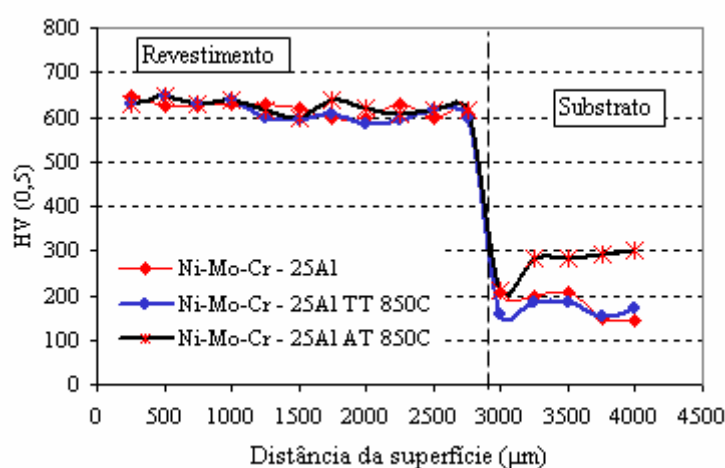
4.5.4 Revestimento modificado pela adição de 25%Al

O aumento da adição do alumínio para 25%Al à liga (NiMoCr 25%Al) resultou em depósitos com desempenho diferenciado, **Figura 4.19**.

Os revestimentos foram avaliados nas seguintes condições: a) como processado b) exposição à temperatura de 650 °C c) carburização à 650 °C; b) Carburizada à 850 °C.



a)



b)

Figura 4.19 – Perfil de microdureza da superliga à base de níquel a) exposta à temperaturas à 650 °C e 850°C durante 6 horas b) carburizada na presença do carvão vegetal com ativador

A estabilidade dos revestimentos com temperatura de até 850°C é confirmada pelos perfis de microdureza medidos, e pode ser associada à estabilidade das fases desenvolvidas. Este comportamento não é alterado quando os testes são realizados na presença do carvão vegetal com ativador sugerindo assim que o carbono não difunde nos revestimentos em qualquer das temperaturas de teste.

A adição do ativador ao carvão vegetal apesar de aumentar a agressividade do meio, não altera significativamente o comportamento exibido pelos revestimentos. Para a temperatura de testes mais elevada, 850°C, observou-se pequenas oscilações no perfil de microdureza, apesar de estarem dentro do erro experimental admitido pela técnica (10%).

A penetração efetiva do carbono pode ser avaliada em região mais interna da amostra, (**Figura 4.20**). O corte transversal dos cordões em região mais interna da amostra avaliada na presença de carvão vegetal com ativador, foi realizado para identificar eventuais alterações no perfil de dureza.

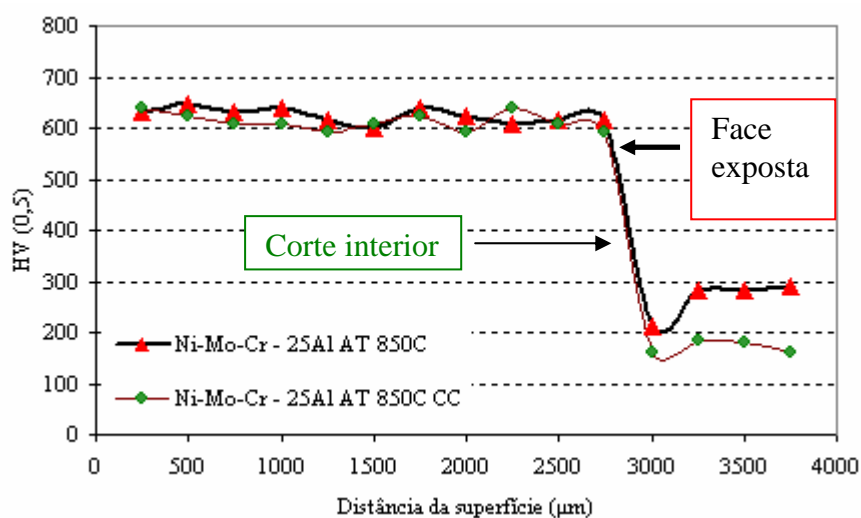


Figura 4.20 – Perfil de microdureza da região interna da amostra Ni-Mo-Cr-25Al

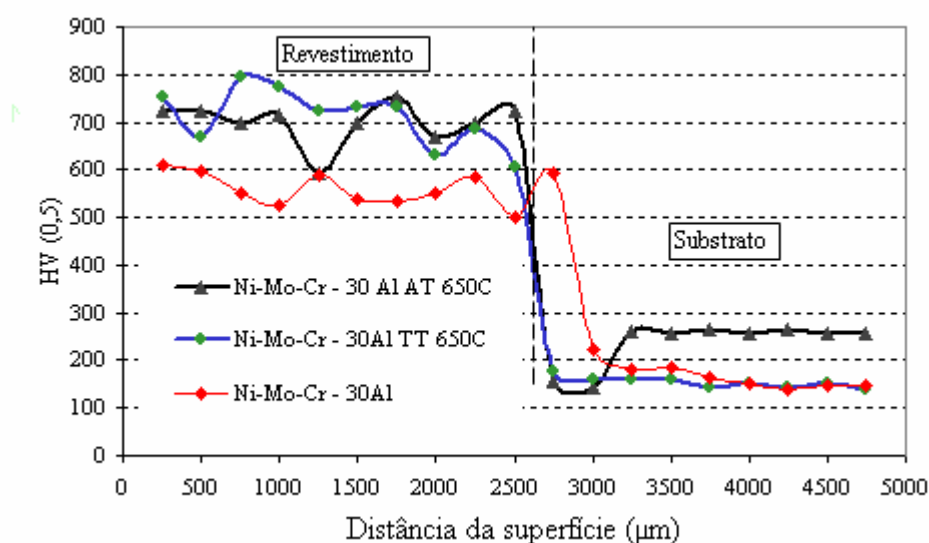
Verifica-se que, ao contrário do observado nos depósitos da liga de níquel original o perfil de dureza não foi alterado, confirmando que o revestimento não foi contaminado pelo carbono do meio.

4.5.5 Revestimento modificado pela adição de 30%Al

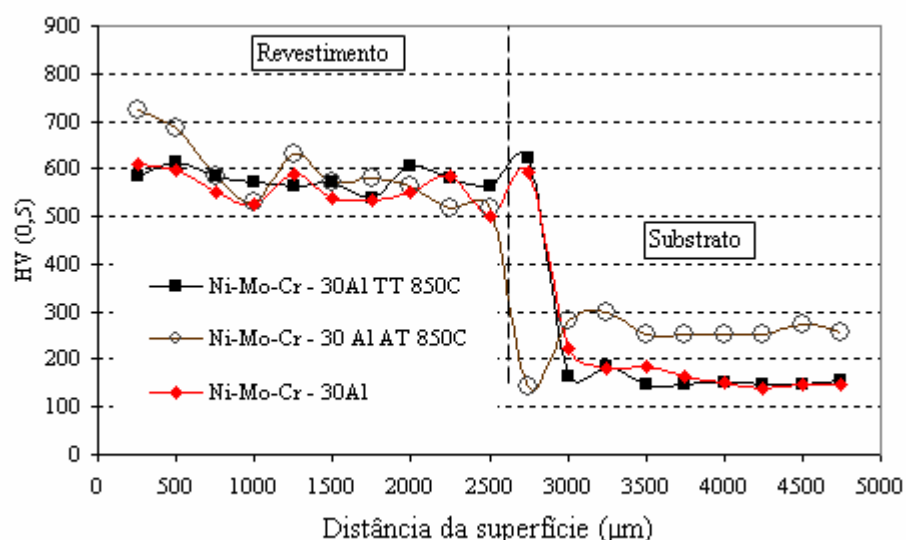
A adição de 30%Al (em peso) à liga de níquel, **Figura 4.21**, provocou um aumento de dureza em relação à liga original, mas, ao contrário das ligas com 15%Al (em peso) e 25%Al (em peso), é fortemente afetado pelas condições de teste não apresentando barreira à difusão do carbono.

Este comportamento pode estar associado a um aumento da espessura da camada dupla de óxido que a torna frágil com conseqüente perda de aderência. A quebra desta barreira facilitaria a penetração do carbono.

Os revestimentos apresentaram incrementos superiores a 200 Hv após a exposição a 650 °C na presença do ativador, com queda de dureza para 850 °C. Este comportamento pode estar associado com mudanças de fase em função da temperatura, sugeridas pelo diagrama de fases Ni-Al. Assumindo que o referido diagrama pode descrever o sistema desenvolvido, espera-se que a fase Ni_5Al_3 com o aumento da temperatura se transforme em NiAl.



a)



b)

Figura 4.21 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 30% alumínio.

Difratograma do revestimento modificado com adição de 30%Al foram analisados como depositado, exposto à temperatura de 850°C e carburizado à temperatura de 850°C com ativador). O resultado está mostrado na **Figura 4.22**.

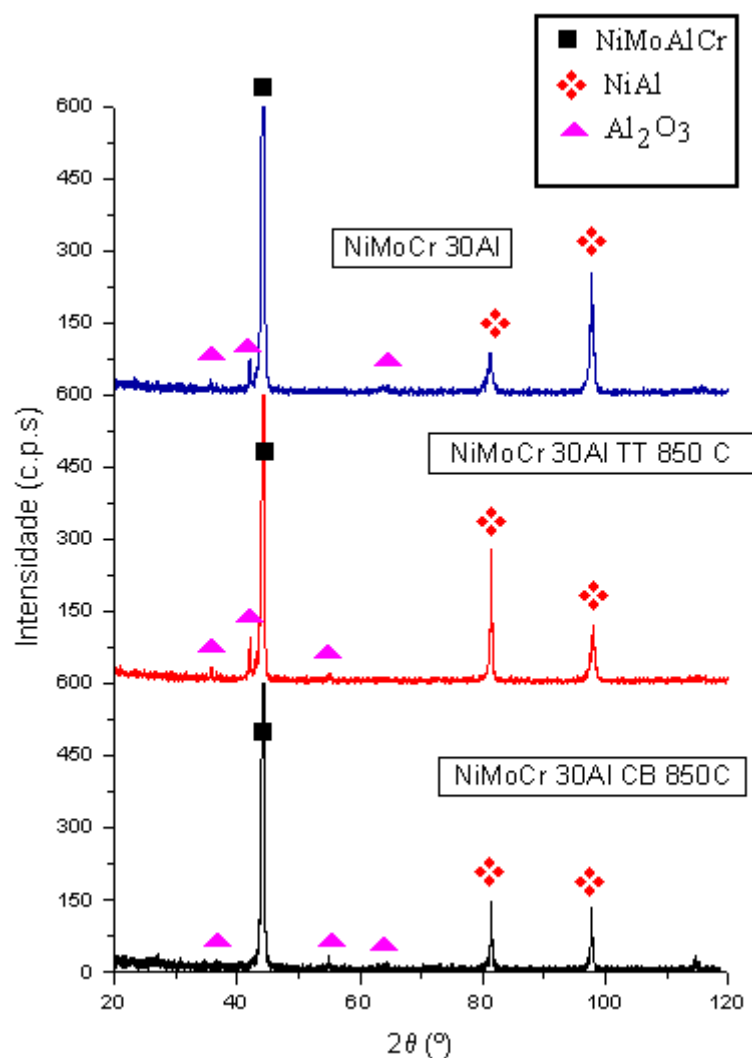


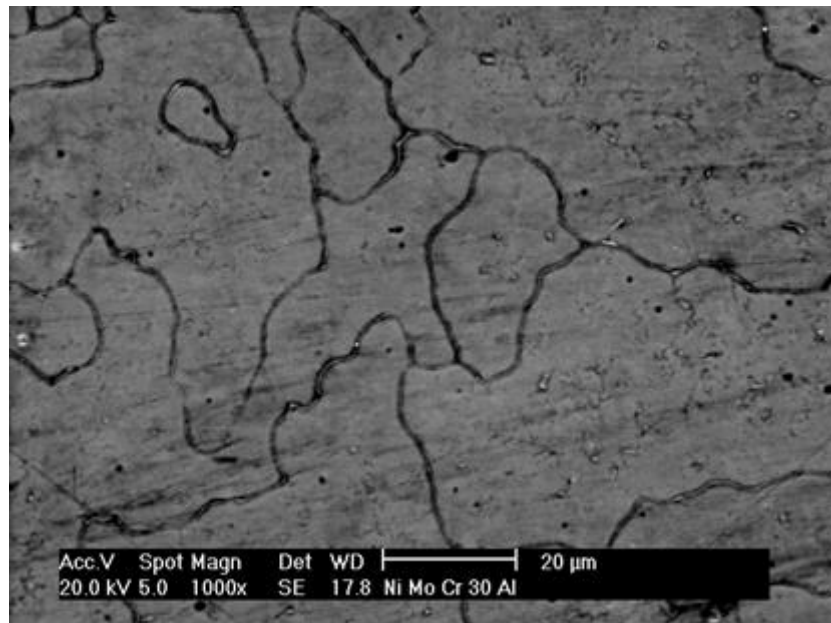
Figura 4.22 – Difratoograma do revestimento modificado com adição de 30%Al a) como depositado b) exposto à temperatura de 850°C c) carburizado à temperatura de 850°C com ativador)

Os difratogramas mostraram a presença de fase intermetálica NiAl e formação da camada de óxido de alumínio (Al₂O₃). Na inspeção visual, esses revestimentos apresentaram trincas. Neste caso não está relacionado com a debilidade de seus contornos de grãos, mas com reduzido número de sistemas de deslizamentos dos

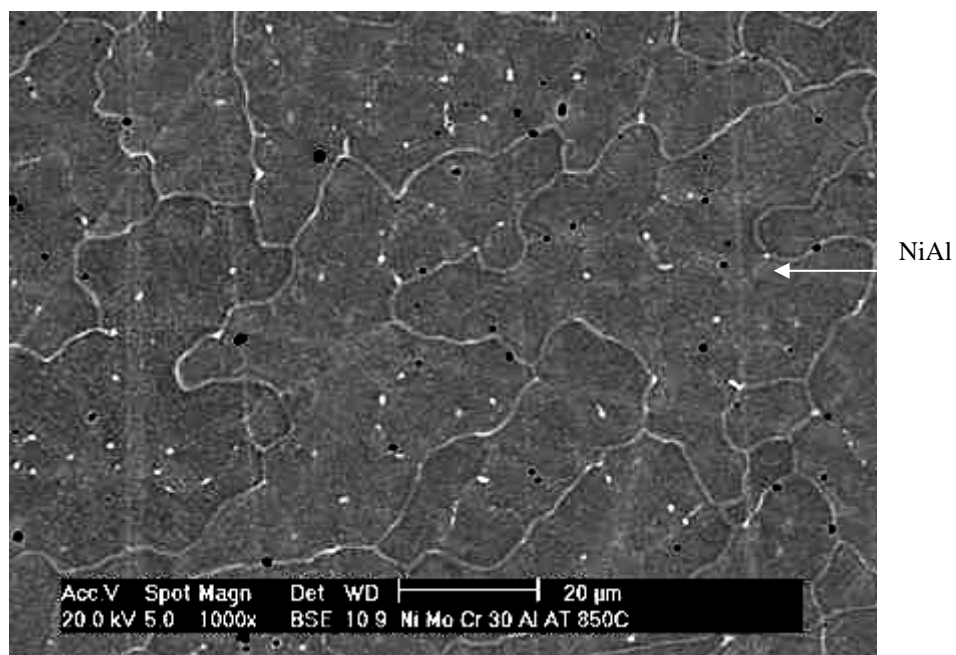
intermetálicos do tipo NiAl que possuem três {110} nas direções <100> como mostra trabalhos encontrados na literatura [ADEVA (1999)].

O difratograma também mostrou que outras fases se formam como Fe_3Al e $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$. O crescimento preferencial de intermetálicos ricos em ferro, em especial, Fe_3Al mesmo apresentando boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas, aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão e carburização.

Analizando as microestruturas observadas pelo MEV do revestimento modificado com adição de 30%Al como processada, do revestimento modificado com adição de 30%Al e carburizada à 850 °C, **Figura 2.23**, não apresentam diferenças nas suas morfologias. Isso confirma a presença de mesmas fases fragilizantes formadas pela exposição da temperatura e de camada de óxido.



a)



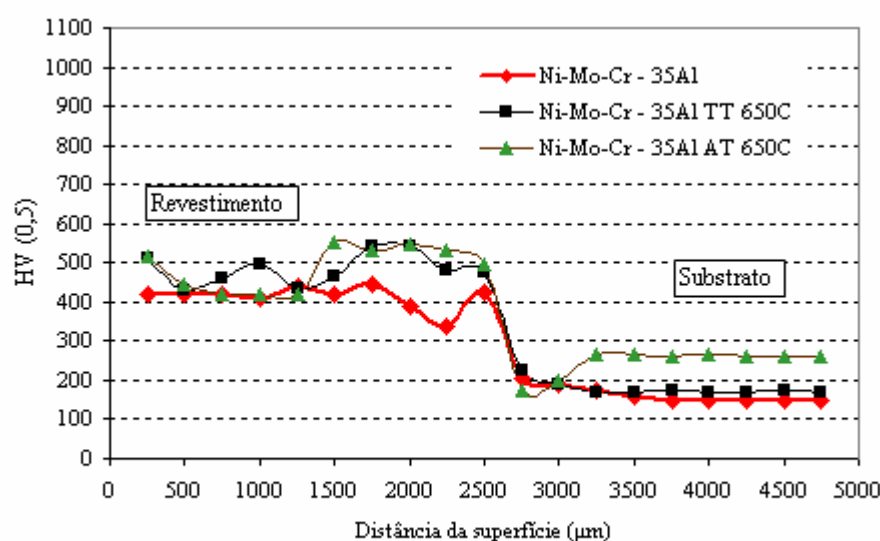
b)

Figura 4.23 – Microestruturas observadas no MEV; a) do revestimento modificado com adição de 30%Al original como processada; b) do revestimento modificado com adição de 30%Al e carburizada à 850 °C.

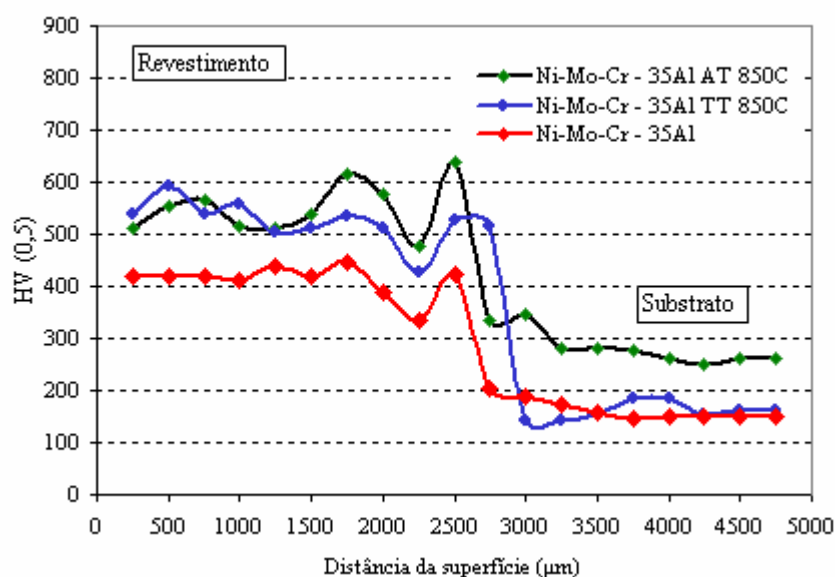
4.5.6 Revestimento modificado pela adição de 35%Al

O revestimento processado com adição de 35%Al (NiMoCr 35%Al) foi avaliado nas seguintes condições: a) como processada b) exposição à temperatura de 650 °C c) carburização à 650 °C d) carburizada à 850 °C. O resultado está mostrado na **Figura 4.24**.

Observa-se que o revestimento modificado com a adição de 35%Al apresenta grande dispersão nas medidas de microdureza. Observa-se tendência semelhante ao revestimento processado com a liga modificada pela adição de 30% Al (em peso) sendo agora a maior dispersão de resultados na temperatura de teste de 850°C.



a)



b)

Figura 4.24 – Perfil de microdureza de revestimentos modificados pela adição de 35%alumínio.

A **Figura 4.25** apresenta as microestruturas dos revestimentos processados com adição de 35%Al, em peso, (NiMoCr 35%Al). Para as maiores adições de alumínio, 35%Al, em peso, o revestimento exibiu uma estrutura celular com precipitados .

O resultado mostrou uma variação na granulometria e que aumenta com a elevação da temperatura de teste. O efeito da penetração do carbono é claro, principalmente à 850°C, como denota a presença de precipitados, provavelmente carbonetos.

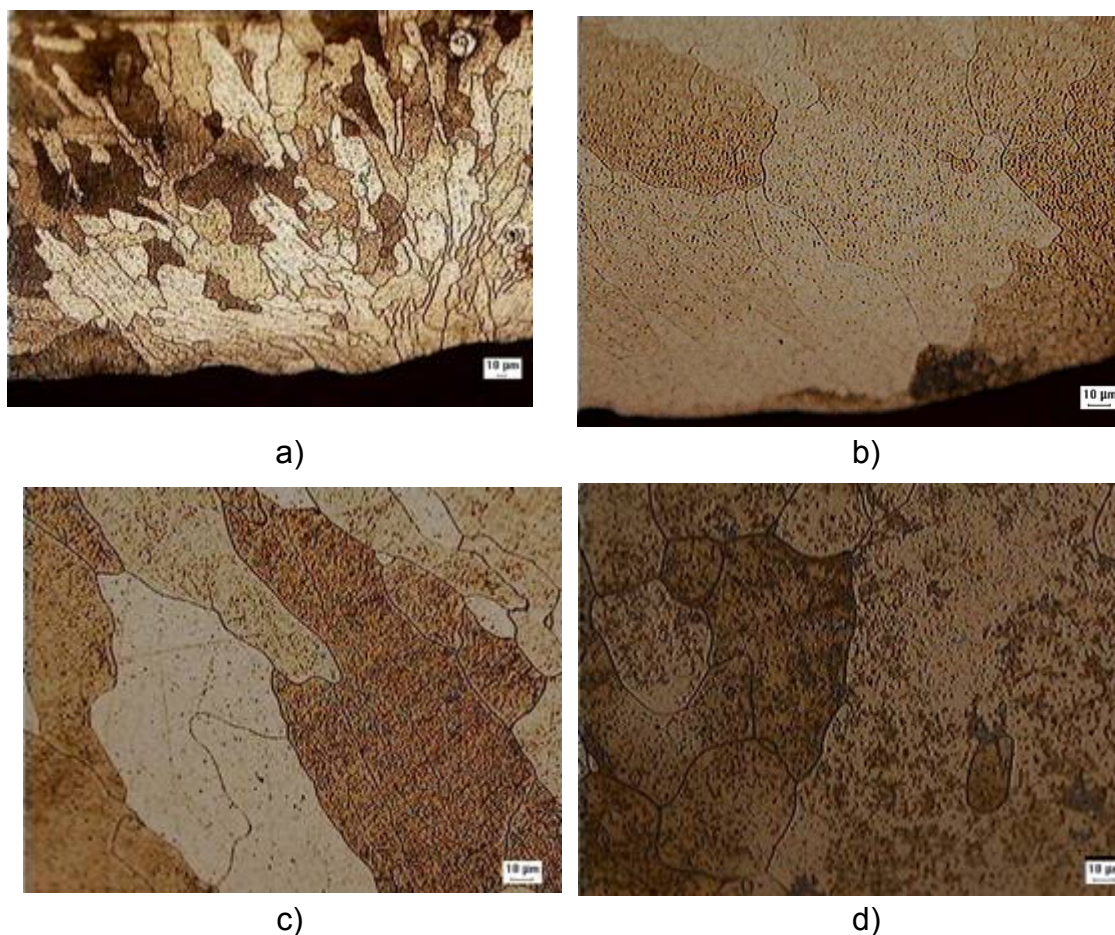
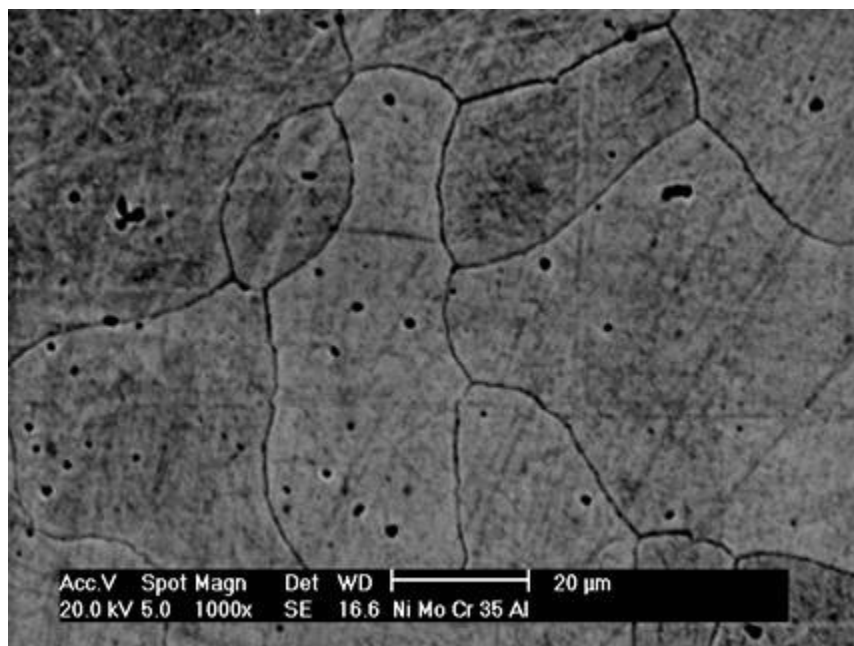
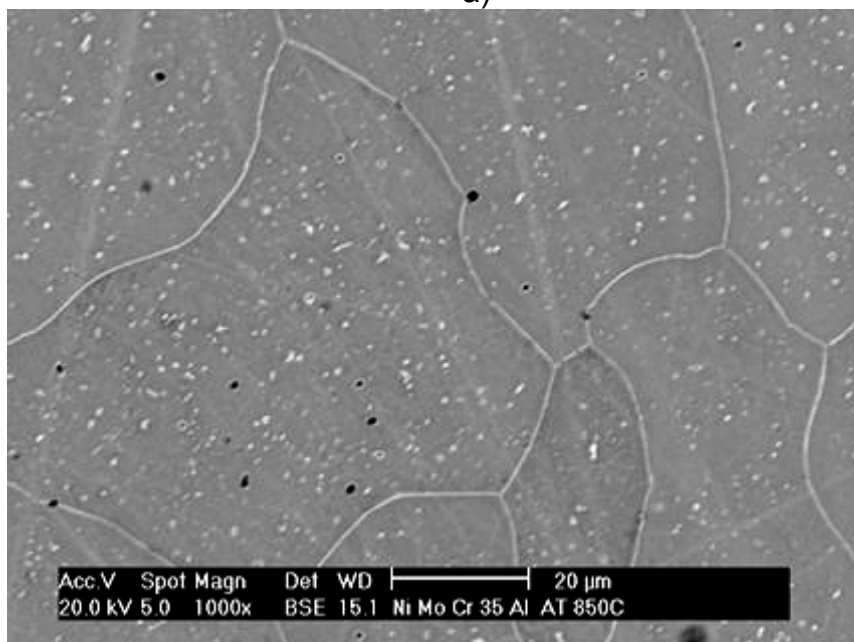


Figura 4.25 – Revestimentos modificados com adição de 35%Al a) como processada b) exposição à temperatura de 650°C c) carburização à 650°C d) carburizada à 850°C

Essa mesma tendência foi confirmada pelas microestruturas observadas pelo MEV desses revestimentos: revestimento modificado com adição de 35%Al original como processada e do revestimento modificado com adição de 35%Al e carburizada à 850 °C conforme mostra **Figura 2.46**.



a)



b)

Figura 4.26 – Microestruturas observadas no MEV; a) do revestimento modificado com adição de 35%Al original como processada; b) do revestimento modificado com adição de 35%Al e carburizada à 850 °C.

O comportamento dos diferentes revestimentos está resumido na **Figura 4.27**, onde se correlacionam durezas medidas na condição como depositado e após a exposição em meio carburizante a 650 °C e 850°C.

A menor variação de dureza em função das condições de teste dos revestimentos é significativa para a liga com 25%Al (em peso). Esta estabilidade frente ao ambiente carburizante pode ser associado não só às fases desenvolvidas mas, também, a presença de uma camada contínua de óxido (Al e de Cr). Esta camada é esperada em função do aumento da quantidade de alumínio. No entanto, a sua espessura e, conseqüentemente, a aderência ao revestimento pode variar em função da composição da liga depositada.

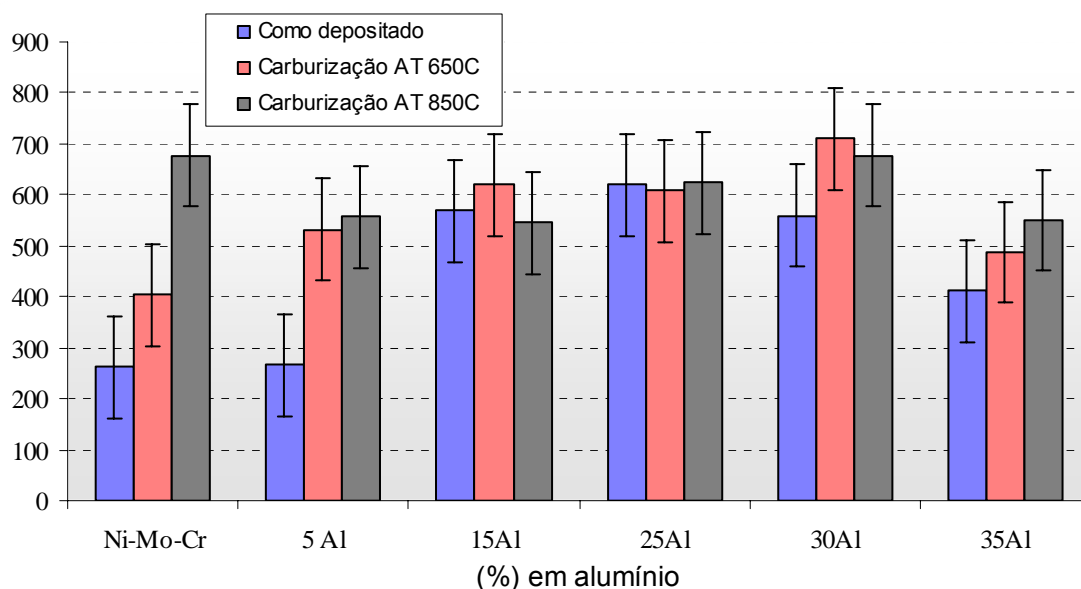


Figura 4.27 – Comportamento dos diferentes revestimentos em função da Temperatura de carburização em ambiente agressivo

A aparente estabilidade dos revestimentos com adição de 25%Al sugere um estudo mais detalhado destes revestimentos com o intuito de entender este comportamento. O desenvolvimento da fase ordenada foi confirmado pela difração de R-X, **Figura 4.28**.

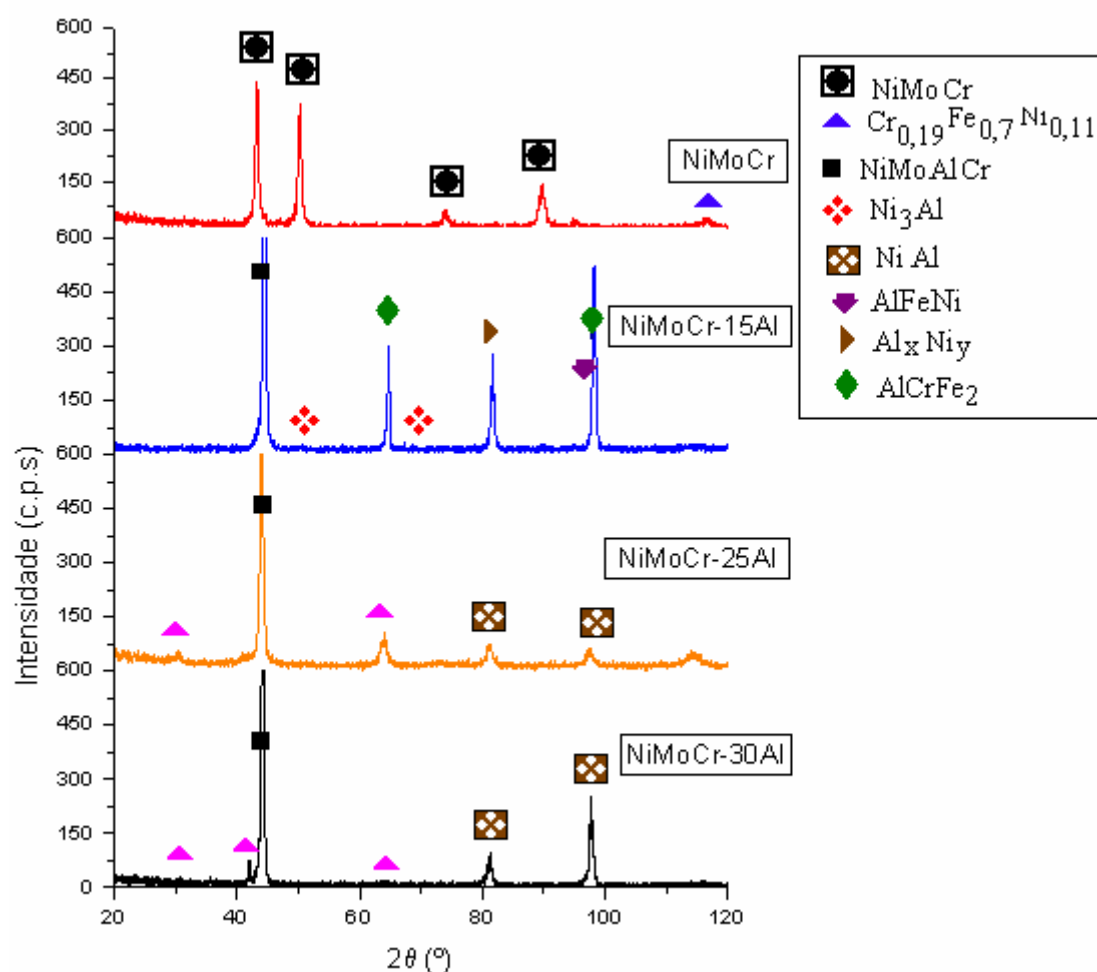


Figura 4.28 – Difratoograma do revestimento original como depositado e a modificada com adição de 15% Al, 25%Al e 30Al.

Como este trabalho esperava, nos revestimentos da liga de Ni original, identifica-se a solução sólida NiMoCr, a adição de 25%Al, em peso Al, em relação à liga resultou na formação de fase NiAl, um pico de solução sólida NiMoCr também foi identificado. A distribuição de intermetálicos de forma dispersa resulta em melhores comportamentos de revestimentos em altas temperaturas e contra os fenômenos de carburização. Isso se deve ao fato da solubilidade do carbono nos intermetálicos NiAl ser pequena. Além disso, esses intermetálicos formam também camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) bastante aderente à superfície que impede também o ingresso do carbono. Entre as propriedades importantes da alumina como revestimento resistente, boa resistência à abrasão, coques térmicos, estabilidade dimensional, resistência ao choque térmico, a alumina é inerte. Isso

dificulta a aderência do carbono. O intermetálico NiAl é apresentado pela literatura [BOSE (1995); LEE et al. (1999); YAMADA et al. (2000); WANG&CHEN (2004)] como sendo de interesse para aplicações estruturais a alta temperatura por possuir uma estrutura do tipo B2, uma temperatura de fusão de 1638 °C e baixa densidade (6 g/cm³), alto módulo de elasticidade (1896 Pa) e uma elevada solubilidade para um terceiro elemento que produza reforço adicional e uma elevada resistência à oxidação e carburização. A fase NiAl reconhecida pela sua estrutura ordenada até à temperatura de fusão, pode ser responsável pela estabilidade à alta temperatura exibida pelos revestimentos sendo esperado um desempenho superior em atmosferas carburizantes [LEE et al. (1999); YAMADA et al. (2000)].

O efeito do desenvolvimento da camada de óxido foi avaliado indiretamente e de forma qualitativa pelo aspecto dos depósitos após diferentes condições de teste, **Figura 4.29**. Depósitos de liga NiMoCr original mostram a formação de uma camada de óxido após a exposição à temperatura ambiente carburizante, comportamento que contrasta com o observado pelos revestimentos processados com a liga NiMoCr 25Al.

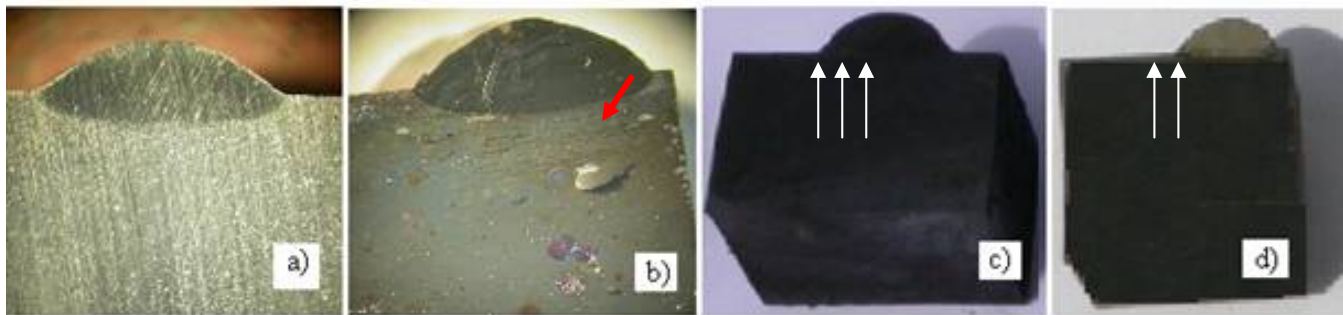


Figura 4.29 – Aspecto dos corpos-de-prova a) como depositado; b) após a oxidação (no detalhe a presença da carepa) c) cp carburizado; d) carburização dos cp modificados com adição de 25Al (no detalhe, não adere o coque produzido nos ensaios com a presença de carburizante)

O resultado ainda mostrou que o corpo de prova depois de submetido à etapa de oxidação (**Figura 4.29 b**), quando comparado com o revestimento original, **Figura 4.29 a**), promove alterações macroscópicas no revestimentos, inclusive no substrato apareceu uma camada de carepa.

4.6 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS MODIFICADOS COM ADIÇÃO DE 25%AL

Os revestimentos processados com a liga de níquel modificado pela adição de 25%Al, em peso, foram avaliados com maior detalhe com o intuito de confirmar e entender o comportamento apresentado. Maior detalhamento na caracterização dos revestimentos processados com adição de 25%Al, em peso, iniciou-se pela sua composição química.

A **Figura 4.30** apresenta os resultados do EDS da:

- a) liga original;
- b) da liga modificada com adição de 25%A l.

A dissolução do alumínio pode ser observada pela análise química semi-quantitativa por EDS. Correlacionando a análise feita em área de 1mm^2 aos revestimentos processados com a liga original e com a liga modificada pela adição de 25%Al, observa-se que além da presença de Al, a quantidade de Fe aumenta significativamente. O ferro elemento absorvido do substrato traduz uma maior diluição com o substrato, atribuindo à reação exotérmica de formação dos intermetálicos Ni-Al como mostra ALMEIDA&D'OLIVEIRA(2004), que ao aumentar a temperatura na poça de fusão resultou em maior mistura da liga depositada com o aço do substrato.

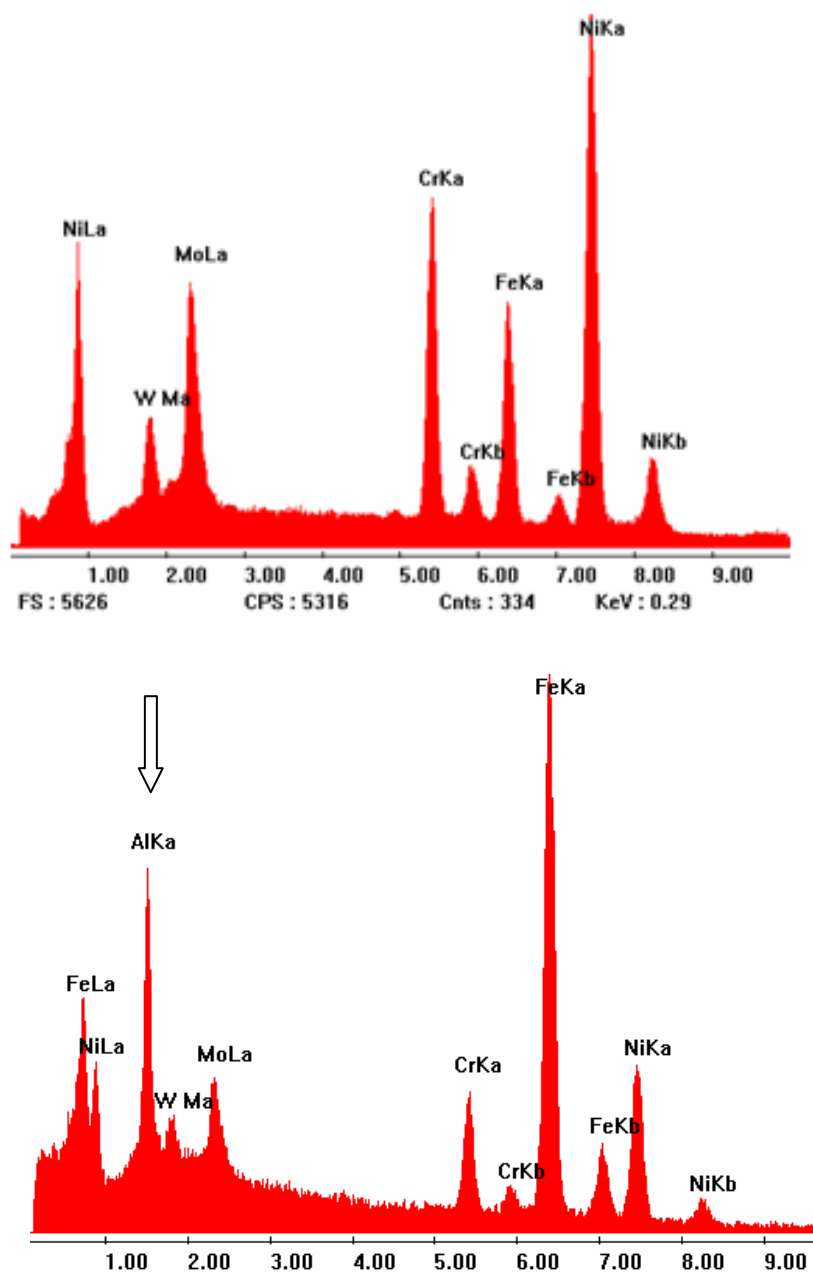


Figura 4.30 – Espectro EDS de revestimentos, a) Revestimento original (Ni- Mo-Cr)
b) Revestimento (Ni- Mo-Cr) +25Al

A avaliação por difração de R-X revelou que as fases presentes na condição como depositado permanecem após exposição à 850 °C na presença ou não da atmosfera carburizante, **Figura 4.31**.

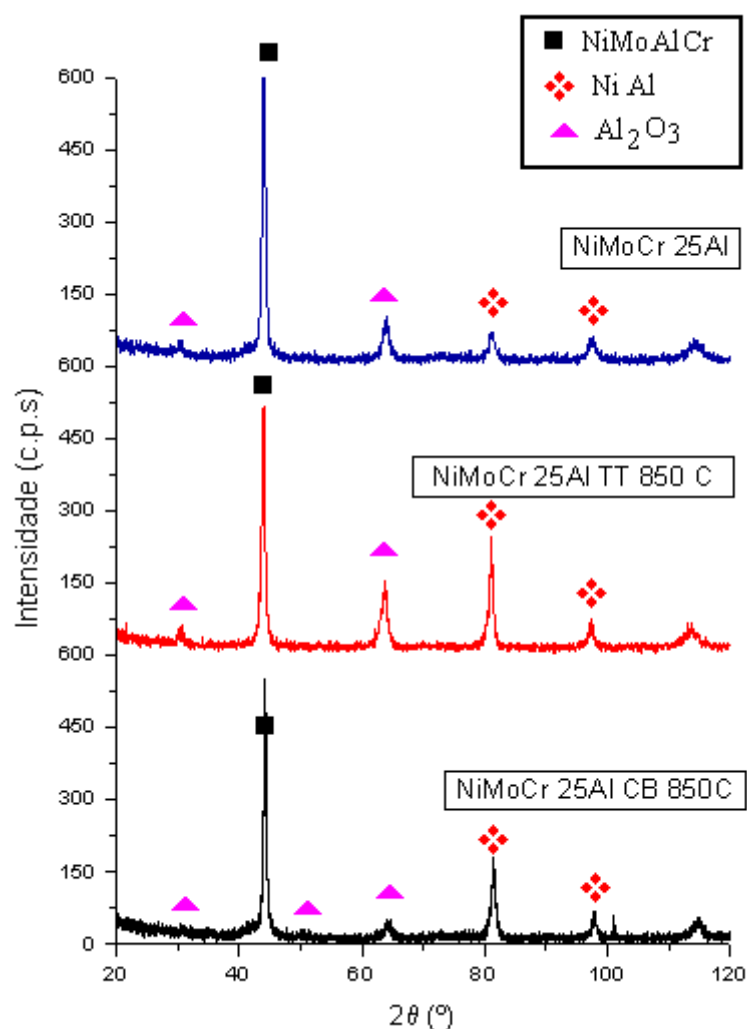
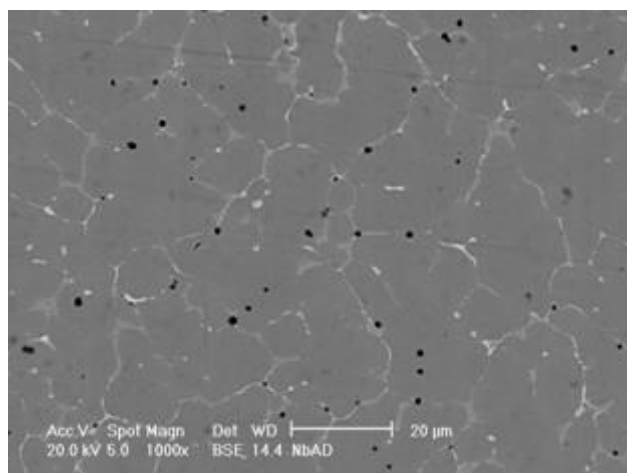
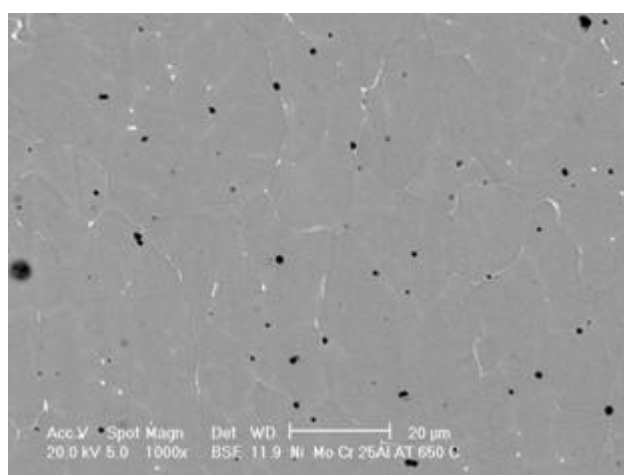


Figura 4.31 – Difratoograma do revestimento modificada com adição de 25%Al a) como depositado; b) exposto à temperatura de 850 °C; c) carburizado à temperatura de 850 °C com ativador; d) a superposição das anteriores.

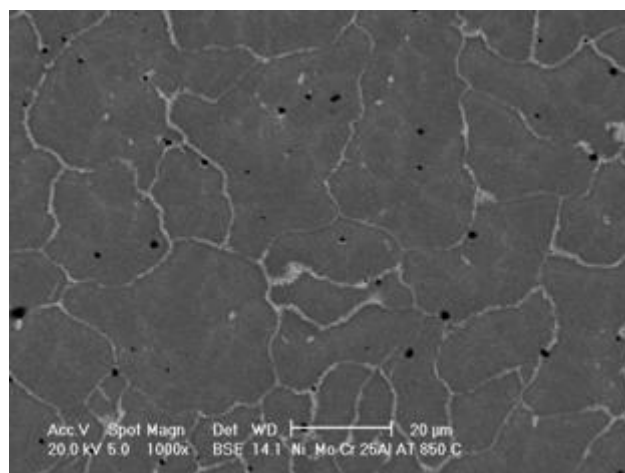
O difratograma mostra a formação da fase intermetálica do tipo NiAl e formação de camada de alumina. Em revestimento carburizado não formou carbonetos, diferentemente de casos de revestimentos como processado, modificado com adição de 5%AL e 15%Al. Verifica-se que todas as evidências experimentais convergem no sentido de sustentar que o desempenho superior dos revestimentos processados com a liga NiMoCr modificada pela adição de 25%Al, em peso, se deve ao desenvolvimento da fase intermetálica NiAl em conjunto com a formação de camada de óxido duplo de alumínio e de Cr garantem a resistência à carburização. Evolução similar com reforço dos contornos das células é observada quando se aumenta a temperatura de carburização, como ilustra feita no MEV, **Figura 4.32**.



a)



b)



c)

Figura 4.32 – Microestruturas obtidas no MEV de revestimentos: a) NiMoCr+25Al
b) NiMoCr+25Al 650°C AT; c) NiMoCr+25Al 850°C AT

No entanto a confirmação do desempenho necessita de evidências de que a superfície é inerte em relação ao carbono. Para tanto foram realizadas análises por XPS na superfície exposta à carburização.

O comportamento apresentado pelos revestimentos com 25% Al (em peso), foi avaliado em função do tempo de carburização na temperatura de 650 °C. A variação do tempo de carburização de até 200h avaliado pelo perfil de microdureza está apresentado na **Figura 4.33 – 4.34**.

A uniformidade e a similaridade dos resultados de microdureza mostra, **Figura 4.33**, que nestas condições de teste, os revestimentos de liga de níquel modificados pela adição de 25%Al (em peso) apresentaram estabilidade de comportamento frente à difusão de carbono, mais especificamente quanto à dificuldade do carbono penetrar no revestimento, condição adequada para proteção de equipamentos expostos à deposição do coque.

A Figura 4.34 apresenta o quadro comparativo de dureza média das 10 primeiras indentações. O resultado, confirma estabilidade dos revestimentos na temperatura de teste e em ambiente carburizante.

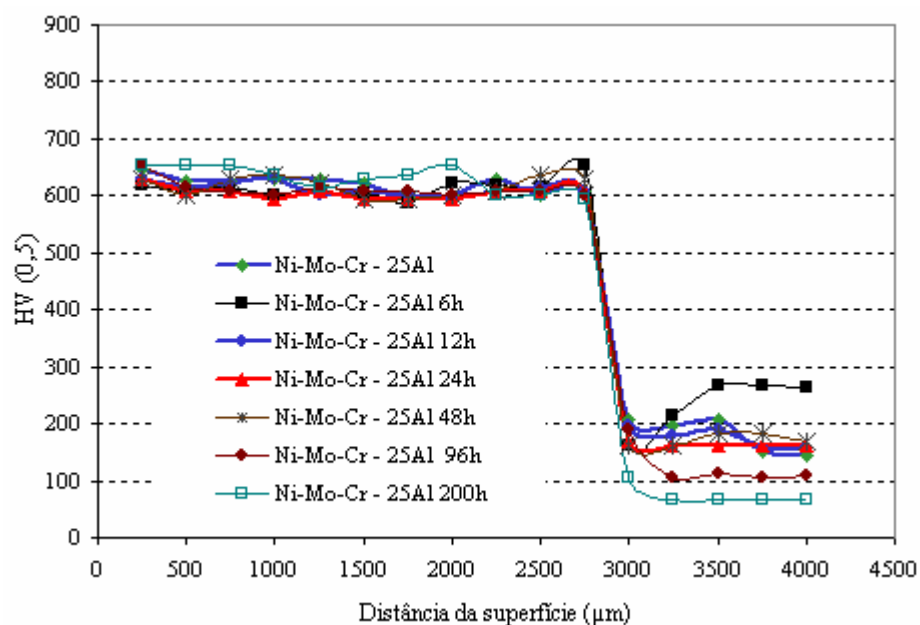


Figura 4.33 Perfil de microdureza da superliga modificada com adição 25 Al, a 650° C por até 200h

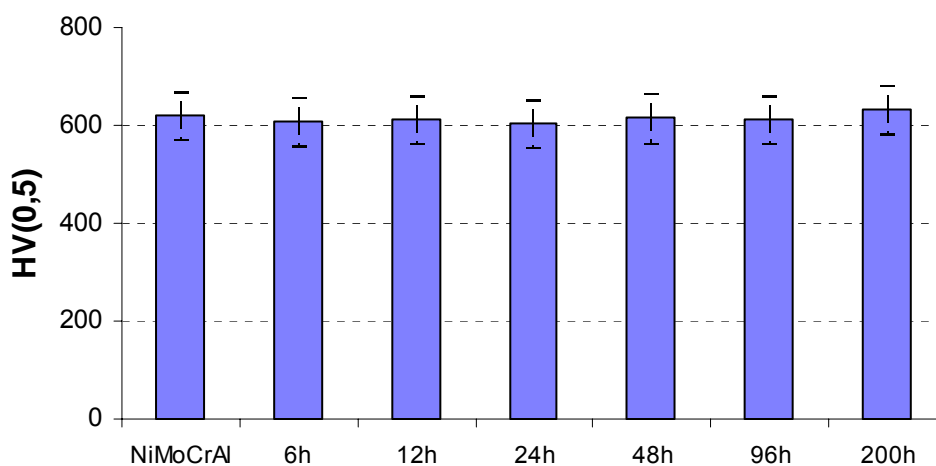


Figura 4.34 – Estabilidade do revestimento processado com superliga de Ni modificada com adição 25 Al avaliando a dureza média como uma função de tempo.

A **Figura 4.35**, apresenta as microestruturas dos revestimentos modificadas com adição de 25%Al nas seguintes condições:

- a) como processado;
- b) carburizado na presença do ativador a 650°C, 96 horas;
- c) carburizado na presença do ativador a 650°C, 200 horas.

Observou-se que a estrutura celular presente no revestimento na condição como depositada se mantém com o aumento do tempo de exposição, verificando-se um reforço do contorno das células, não identificado nos ensaios de microdureza.

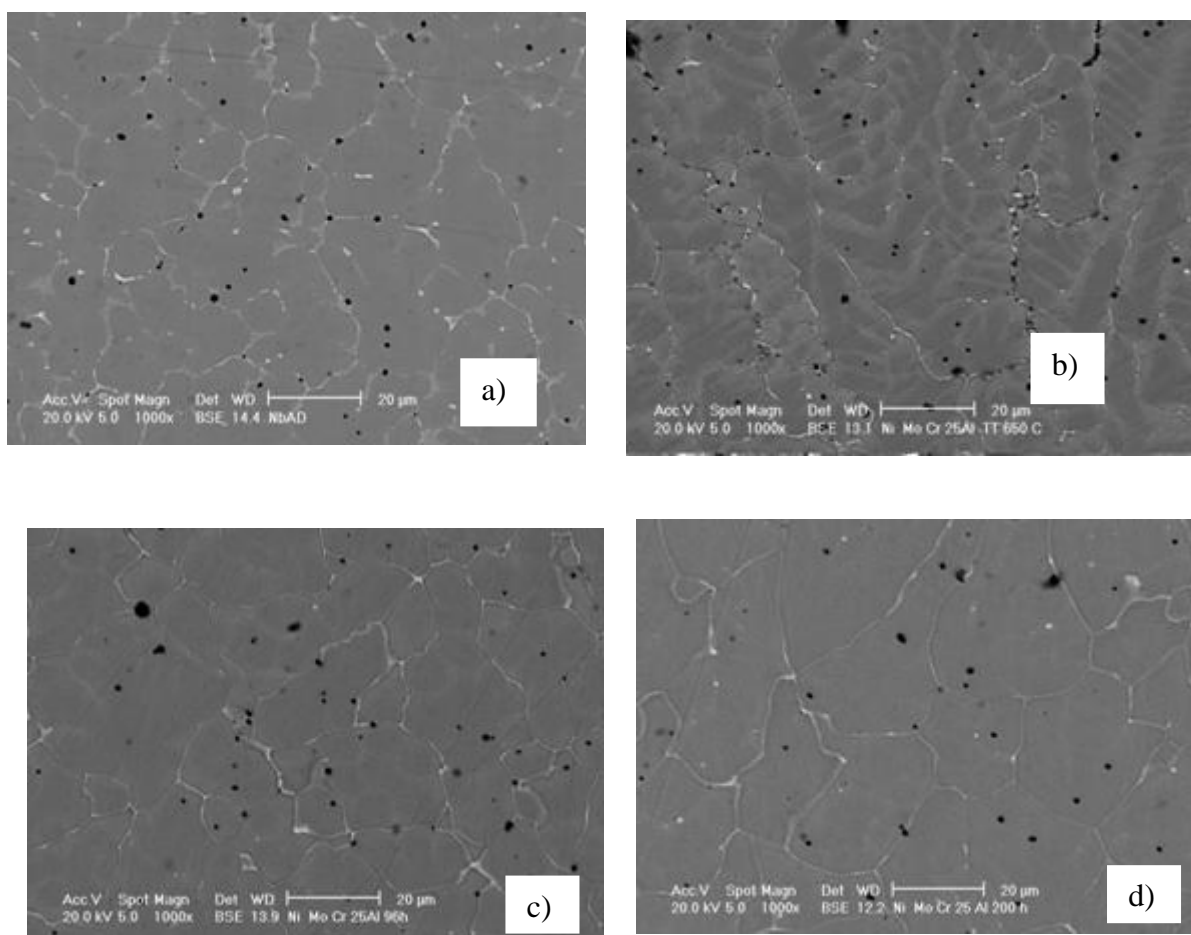


Figura 4.35 – Fotografias obtidas no MEV a) NiMoCr+25Al ; b) NiMoCr+25Al TT 650°C c) NiMoCr+25Al AT 650°C 96h ; d) NiMoCr+25Al AT 650°C 200h

4.7 ANÁLISE POR XPS

A presente seção apresenta os resultados da técnica da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (**XPS**, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* também conhecida por Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA). XPS é uma técnica com um potencial muito grande para análise de superfície, pois pode identificar as espécies químicas da superfície dos mais diferentes materiais que constituem as primeiras camadas atômicas de uma amostra (uma forma de conhecer como é o comportamento das ligações presentes nas amostras) e determinar os estados de combinação química dessas camadas

4.7.1 Análise da superfície da liga comercial e modificada com adição de 25%Al

O presente trabalho avaliou revestimentos nas seguintes condições:

- a) liga comercial (NiMoCr) como depositado;
- ii) liga comercial submetida ao ensaio de carburização à 850°C;
- iii) revestimento modificado com adição de 25Al;
- iv) revestimento modificado com adição de 25Al , submetida ao ensaio de carburização à 850°C (NiMoCr 850 °C AT).

O resultado é mostrado nas **Figura 4.36 à Figura 4.38**. A **Figura 4.36** apresenta o espectro da liga comercial e do revestimento modificado com adição de 25%Al. O resultado mostra que o espectro do revestimento modificado com adição de 25%Al (NiMoCr 25Al) está mais elevado quando comparado com o espectro da liga comercial. Isso denuncia o aparecimento de elementos ou fases que modificaram a superfície pela elevação de níveis eletrônicos, no caso específico refere-se à presença de ferro quantidade maior, comportamento já identificado na análise por EDS e que reflete a maior diluição dos revestimentos que formaram a fase intermetálica NiAl que pode ser a fase intermetálica NiAl já identificado na difração de R-X. O presente trabalho vai estudar com mais detalhe o pico de carbono.

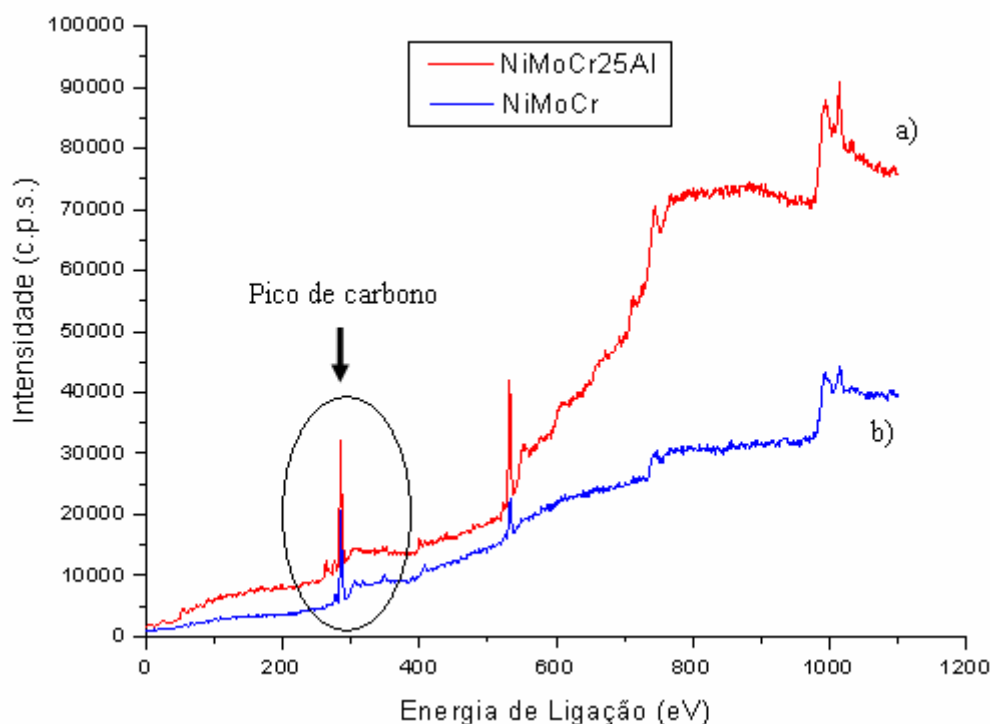


Figura 4.36 – Espectro de XPS de: a) um revestimento modificado com adição de 25%Al e b) uma revestimento original.

4.7.2 Estudo detalhado dos picos do carbono

A **Figura 4.37** apresenta dois perfis dos picos C1s medidos, com suas deconvoluções:

- a) revestimentos da liga original ;
- b) da liga original carburizada à temperatura de 850°C durante 6 h.

Na **Figura 4.37 a)** o pico maior, (azul) é o pico do carbono do revestimento da liga NiMoCr. Este pico é consequência de 3 deconvoluções ou energias de ligação. A deconvolução A, consultando a **Figura 2.27**, refere-se à energia liberada pelas ligações C-C ou CH; a deconvolução B pode-se ser de C-N, C-S ou C-Cl; e deconvolução C. Após o ensaio de carburização, **Figura 4.37 b)**, no pico de carbono, identificou a deconvolução B (282,95 eV) que corresponde à energia liberada por carboneto (MC), a deconvolução A (C-C ou C-H), a deconvolução C (C-N, C-S ou C-Cl) e a deconvolução D (carbonato ou C-Cl, CHF). Quando se comparam os dois picos, nota-se a mudança ocorrida na superfície em função das condições do ensaio, que denunciam a elevada reatividade da superfície em relação ao carbono.

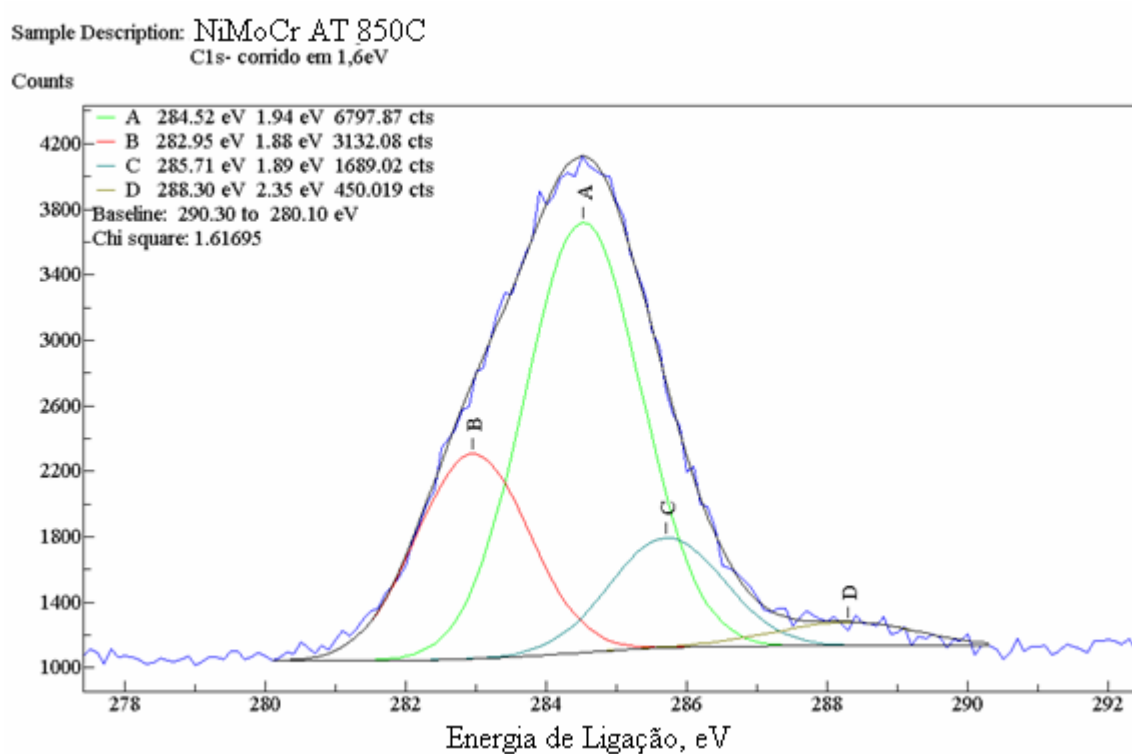
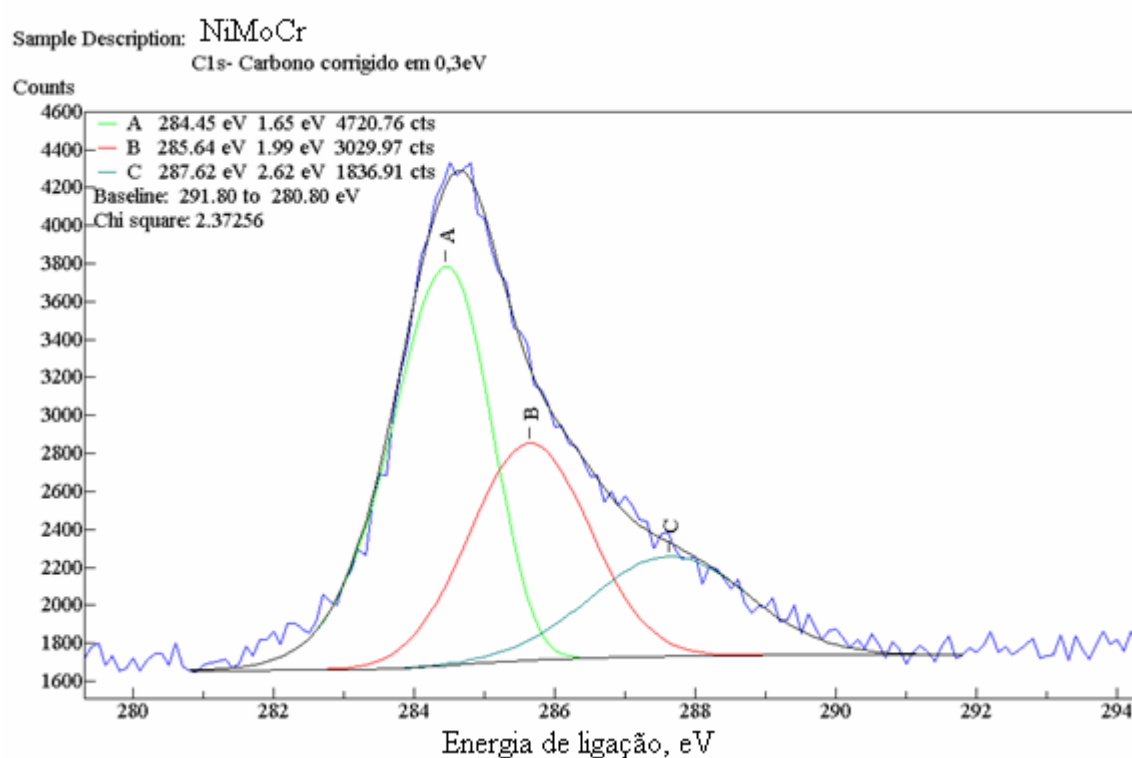


Figura 4.37 – Espectro do revestimento original (NiMoCr) a) como recebido e, b) carburizado à 850°C, em 6 horas (NiMoCr AT 850°C)

Análise similar realizada nos revestimentos processados com a liga modificada pela adição de 25%Al, em peso, na condição como depositado e após carburização a 850 °C por 6h, está representado na **Figura 4.38**. Em ambos os picos observaram-se as deconvoluções A que correspondem às energias de ligação C-C ou C-H; deconvolução B, (C-N; C-S, C-Cl), e a deconvolução C. Os picos mostram que não ocorreram mudanças nos dois revestimentos em função do ensaio de carburização.

Analisando as **Figuras 4.37 e 4.38** observou-se que no revestimento da liga de níquel original verificou-se grande reatividade do revestimento com o carbono pelo aparecimento de diferentes deconvoluções. Em contraste com este comportamento, a análise dos depósitos processados com a liga de níquel modificada pela adição de 25%Al revelou que as deconvoluções presentes antes e após o teste a 850°C em ambiente carburizante permanecem as mesmas, traduzindo assim a dificuldade de e ingresso do carbono no revestimento. Confirma-se, assim, a inércia destes revestimentos em atmosfera carburizantes.

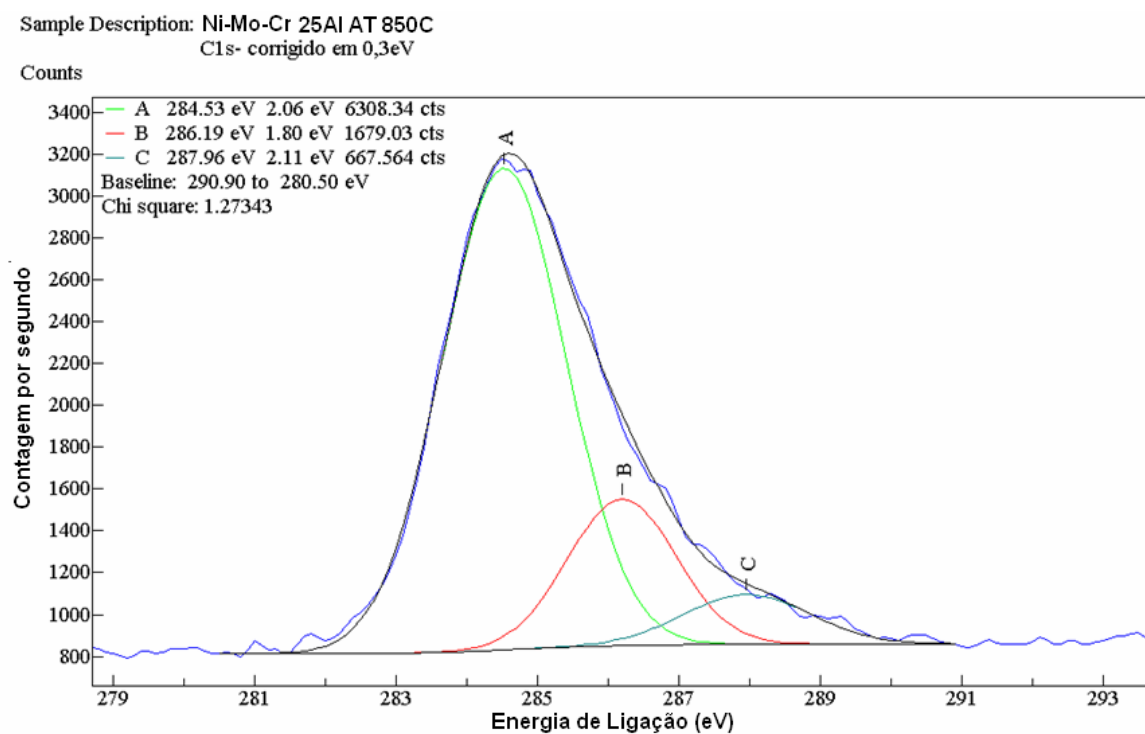
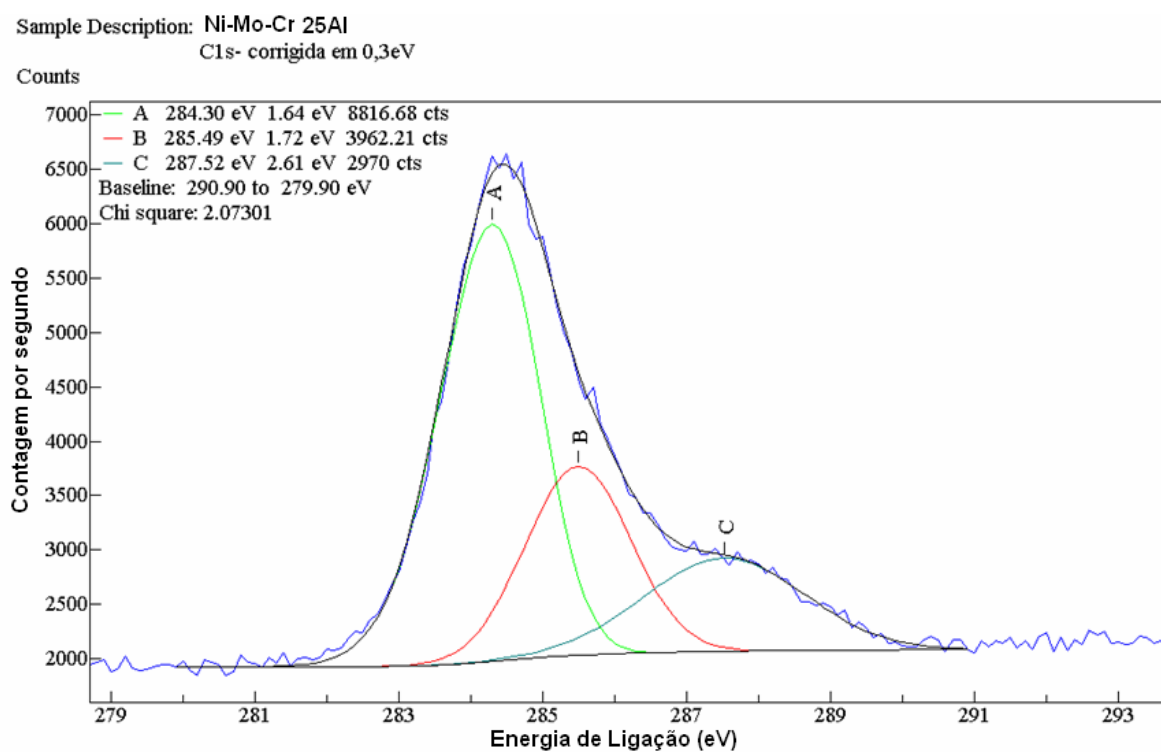


Figura 4.38 – Espectro do revestimento a) da liga modificada com adição de 25Al (NiMoCr 25Al) e b) e da NiMoCr 25Al AT 850°C.

■ CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

“Quanto mais situações dominarmos para relacionar umas com as outras, melhor será para enfrentarmos novos desafios ou para criar novas soluções”.

S.R. MARKS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa foram destacadas as conclusões apresentadas a seguir: o presente trabalho de pesquisa desenvolveu um revestimento reforçado por intermetálicos, pela modificação de uma superliga à base de níquel, da família Hastelloy C (Ni-Mo-Cr) pela adição de alumínio com objetivo de formar camadas protetoras de óxidos e o desenvolvimento de intermetálicos Ni/Al, processada por PTA, cuja propriedade é a resistência à difusão do carbono para o seu interior, testada em ensaios de cementação em caixa. É um revestimento economicamente viável, não só em termos de custos de revestimentos, mas também em termos de melhoria de qualidade do produto final que trarão aumento da resistência e da durabilidade de componentes expostos em atmosferas ricas em carbono.

Os procedimentos de testes desenvolvidos mostraram “confiáveis” para medir a permeabilidade de carbono nos revestimentos. A técnica do plasma com arco transferido mostrou-se eficaz no desenvolvimento de revestimentos contra carburização. A adição de alumínio à liga Hastelloy C permitiu o processamento de revestimentos íntegros acompanhado por um aumento de dureza até adição de 25%Al, associado à presença de fase NiAl, desenvolvida *in-situ*. Em relação aos depósitos processados com a liga Ni-Mo-Cr, a adição de 15%Al a 25%Al em peso, a liga à base de níquel resultou em revestimentos com melhor estabilidade a temperaturas entre 650 °C a 850 °C, associada às fases intermetálicas desenvolvidas.

O revestimento processado com a mistura da superliga Ni-Cr-Mo com 25%Al, em peso, mostrou resistência à carburização atribuída à formação de camada de óxido duplo de Cr e Al e da formação da fase intermetálica NiAl.

Adição de 30%Al mostrou-se resistente à difusão do carbono, entretanto, apresentou trincas no seu processamento. A adição de 35%Al à liga Ni-Mo-Cr resultou no processamento de revestimento com reduzida integridade, baixa estabilidade à temperatura de 650 °C e 850 °C agravado pela presença de ambiente carburizante.

5.2 SUGESTÃO PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Em face dos resultados obtidos, das análises efetuadas e conclusões, valem como sugestões os comentários apresentados a seguir.

A presente pesquisa foi desenvolvida em escala laboratorial. Como sugestão dos próximos trabalhos o revestimento de tubulações com o revestimento NiMoCr-25%Al para a realização os testes em campo. Os revestimentos modificados com adição de 30 a 35%Al, em peso, apesar da fragilidade apresentada, elas apresentam bom potencial para serem usadas com revestimentos, necessitando um estudo mais aprofundado. Assim, sugiro o estudo do comportamento desses revestimentos.

Um outro assunto que merece uma abordagem mais aprofundada é o estudo do efeito da composição química do substrato no desempenho do revestimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Seguem-se as referências bibliográficas consultadas.

7.1 BIBLIOGRAFIA REFERENCIAL

ADEVA, P. Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos. **Acta Científica Y Tecnológica**, n. 1, 1999. Disponível em: <URL <http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/revistashtml/MaterialesAlternativos.html>>. Acesso: 02/01/2007.

ALBERTSEN, Jorun Zahl. **Experimental and theoretical investigations of metal dusting corrosion in plant exposed nickel-based alloys**. 146f. Thesis (Doctor of Philosophy). Norwegian University of Science and Technology, 2007.

ALMEIDA, V.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; Ni/Al intermetallics plasma transfered arc processing. **Transactions of Materials and Heat treatment**, v.25, n. 5, p. 948-951, oct., 2004.

ALMEIDA, Verônica **Alexandra Buss. Obtenção in-situ de intermetálicos Ni/Al**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003. Disponível em: <URL <http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/teses/veronica.pdf> >. Acesso em: fev. 2005.

ANDO, S.; NAKAYAMA, Y.; KIMURA, H.; Effect of aluminum oxide on carbon deposition of Fe-Al alloys in carburizing gas. **IISIJ International**, v. 29, n. 6, p 511-516, 1989.

ASM International. **ALLOYING: understanding the basics**. Edited by. J.R. Davis. USA: p.496-519, 2001.

ASTM. Disponível em: <URL <http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/index.shtml?E+mystore>>. Acesso em 04/04/2006.

BAKER, B.A; SMITH, G.D.; **Special metals corporation**. Huntington, 79. W.V. USA. (s.a).

BARRIOCANAL, J. GARCI, PEREZ, P. GARCES, G.; ADEVA, P. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al base alloy reinforced with Cr particles produced by powder metallurgy. **Intermetallics** 14, p. 456–463, 2006.

BIEHL, L.V.; **Estudo da carburização de tubos de Fe-Cr-Ni aplicados em fornos de pirólise**. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BONFIM, C.H.Morais. Detecção e diagnóstico de falhas em dutos de petróleo e de seus derivados. p. 1-20. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

BOSE, ANIMESH. **Advances in particulate material**. Newton (USA): Butterworth-Heinemann, p.214-271, 1995.

CANGUE, F.JR.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Avaliação da permeabilidade do carbono de Revestimento à base de níquel depositados por PTA. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CIBCIMAT),16, 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2004. 1 CDROM.

CANGUE, F.JR.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Comportamento de Revestimentos Reforçados Por Intermetálico em Ambientes Carburizantes. In: Congresso Anual ABM, 60, 2005, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2005. 1 CDROM.

CarbuCoat 1, 2004, Porto Alegre. **Anais...** I Conferência sobre Revestimentos contra Carburização, Porto Alegre: UFRGS, 2004. 1 CD-ROM.

CHAM, Sheau Tsuey; SAKUROVS, Richard; SUN, Haiping; SAHAJWALLA, Veena. Influence of Temperature on Carbon Dissolution of Cokes in Molten Iron. **ISIJ International**, v.l. 46, n.. 5, p. 652–659, 2006.

CHAUHAN, Alok; MORAN, W. GE, S.; SI, W.; WHITE, H.J. Pulsed laser deposition of silicon carbide on heat resistant materials. **Scripta Materialia** 52, P. 735–738, 2005.

CHUM, C.M.; MUNFORD, J.D.; RAMANARAYAHAN, T.A. On the Mechanism of Metal Dusting Corrosion. USA: The Electrochemical Society. Disponível em <http://www.electrochem.org>. Acesso Julho 2007.

COELHO, Luiz.A.C. **Desgaste – Mecanismos e revestimentos duro por soldagem**. p.1-72. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais PPGEM), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

COMMANDRE, J.-M; SALVADOR, S. Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behavior during combustion. **Fuel Processing Technology** 86, p. 795-808, 2005.

COREÑO-ALONSO, C; SÁNCHEZ-DE-JESUS, F.; BOLARÍN-MIRÓ, A. On the effect of σ -phase formation during metal dusting. **Materials chemistry and Physics** 84, p. 20-28, 2004.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M. PAREDES, R.S.C.; SANTOS, R.L.C. Plasma Transferred arc hardfacing using pulsed current. **Journal of Materials Processing Technology** 171, p.167-174, 2006.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; GRAF, K.; The influence of high temperature exposure on the wear performance of a Ni based alloy PTA coating. **Transactions of materials and heat treatment**, v.25, n.5, p. 152-156, 2004.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; VILAR, R. FEDER, C.G.; High temperature behaviour of plasma transferred Arc and Laser Co-based alloy coating. **Applied surface Science**, 201, p.154-160, 2002.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M; GRAF, K. The influence of high temperature exposure on the wear performance of a Ni based alloy PTA coating. **Transactions of materials and heat treatment**. v. 25, n. 5, p. 152-156, 2004.

DeHOFF, R.T; KULKARNI, N.; The trouble with diffusion. **Materials Research**, v. 5 n.2, p. 209-299, 2002.

DELOORO-STELLITE. Disponível em <http://www.stellite.com>. Acesso: 31/07/2003.

DEUIS, R.L.; YALLUP, J.M., SUBRAMANIAN,C. Metal-matrix composite Coatings PTA surface. **Science and Techonology**, 58, p.299-309, 1998.

DEY, G.K .; Physical metallurgy of nickel aluminides. **S^{adha}na** (India), v. 28, parts 1 & 2, p. 247–262, Feb./Apr. 2003.

Di GABRIELE, F; STOTT F. H , LIU, Z. Effect of experimental conditions on the metal dusting phenomenon in several commercial nickel-base alloys. **Materials and Corrosion**, v. 58, Issue 2 , p. 81 – 86, 2007.

DÍAZ, V. M. Vergara; **Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição**. 2005, 175f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <URL http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/teses/tese_victor.pdf>. Acesso em: 2006.

EHIRIM, E. et al. **Formação de coque e gásóleo pesado**. Disponível em: <URL http://www.demec.ufpr.br/projetos/OCUCC/and_coque/an_coque.htm>. Acesso: 03/04/2003.

ERTHAL, R.H.; **Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2003.

FARRELL, et al. Characterization of a carburized surface layer on an austenitic stainless steel. **Jornal of Nuclear Materials** 343, p.123-133, 2005.

FELDE, Kate. **Recrystallization and Grain growth in Nickel Alloy 706 Forgings**. Case Western Reserve University, p.1-20, [s.a].

FERGUSON, B.L.; LI, Z.; FREBORG, A.M.; Modeling heat treatment of steel parts. **Computational materials Science**, 34, p. 274-281, 2005.

FIORENTIN, L.D.; **ESTUDO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA PREVISÃO DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE EM TUBULAÇÕES: aplicação no distribuidor de gásóleo residual de uma torre de destilação a vácuo.** p 26-60. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.

FOLTRAN, B.B.; **Comparação dos revestimentos de superligas à base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido a laser.** 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

FURTADO, H.C.; MAY, I. High temperature degradation in power plants and refineries. **Materials Research**, v. 7, n.1, p. 103-110, 2004.

GATTO, A.; BASSOLI, E.; FORNARI, M. Plasma Transferred Arc deposition of Powdered high performances alloys: process parameters optimization as a function of alloy and geometrical configuration. **Surface&Coatings Technology**, 187, p. 265-273, 2004.

GRABKE, H.J. Mechanisms and prevention of corrosion in carbonaceous gases. **Materials Science form.** v.369-372, p.101-108, 2001.

GRABKE, H.J.; Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. **Materiali in Tehnologue**, 36, p. 297-305, 2002.

GRABKE, H.J.; Oxidation of NiAl and FeAl. **Intermetallics**, n. 7, p. 1153-1158, 1999.

GRABKE, H.J.; Supersaturation of Iron with nitrogen, hydrogen or carbon and the consequences. **MTAEC9**, 38 (5), p. 211-221, 2004.

GREGORI, A. **A survey of welding and repairing of nickel superalloys for gás turbines.** United Kingdom: The Welding Institute, 32p. 2003.

GUINET, M.; MAGNOUX, P.; Chemistry of coke formation. **Applied catalysis A: General**, 212, p.83-96, 2001.

HAN, G.W.; FENG, D.; DENG, B. Metal dusting and coking of alloy 803. **Corrosion Science** 46, p. 443-452, 2004.

HAN, H.; BABA, S.; KITAGAWA, H.; SUILIK, S.A.; HASEZAKI, K.; KATA, T.; ARAKAWA, K.; NODA, Y.; Plasma-carburization of nickel-based self-fluxing alloy. **Vacuum** 78 p.27-32, 2005.

HAN, Heng; BABA, Sator; KITAGAWA, Hiroyuki ; SUILIK, Saleh Abu. Plasma – carburization of nickel – based self – fluxing alloy. **Vacuum** 78, p. 27-32, 2005.

HAN, S.; YOUNG, D.J.; Oxidation – nitridation of Ni-Cr-Al alloys. **Materials Research**, v. 7 n.1, p.11-16, 2004.

HASEZAKI, Kazuhiro; KATO, Takahiro, ARAKAWA, Kazuto; NODA, Yasutoshi. Plasma-carburization of nickel-based self-fluxing alloy. **Vacuum** 78, p. 27–32, 2005.

HEUER, A.H. , F. ERNST, H. KAHN, A. AVISHAI, G.M. MICHAL, D.J. PITCHURE; R.E. RICKER. Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study. **Scripta Materialia** v. 56, Issue 12, p. 1067-1070, 2007.

JAKOBI, Dietlinde (a). Typical Failures In Pyrolysis Coils For Ethylene Cracking. Simpósio de Revestimentos contra Carburização (CarboCout), 1, 2004. **Anais....** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 1 CD-ROM.

JAKOBI, Dietlinde.(b) Material Development for Radiant Coils in Steam Cracking Furnaces. Simpósio de Revestimentos contra Carburização (CarboCout), 1, 2004. **Anais....** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 1 CD-ROM.

JIMENEZ, H. STAIA, M.H.; PUCHI, E.S. Mathematical modeling of carburizing process of a SAE 8620H steel. **Surface and Coatings Technology** 120-121, p. 358-365, 1999.

KOCHMANSKA, Agnieszka, KUBICKI, J.; KOCHMANSKI, Pawel. Carbon diffusion protective Al-Si coatings on high temperature creep resistant cast steel. *Materials Science (MEDZIAGOTYRA)*, n.2, v. 12, p.120-123, 2006.

LAI, G. Y., **High Temperature Corrosion of Engineering Alloys**, ASM, 1990, p 47-72, 1990.

LANG, FENGQUN; YU, Zhiming; GEDEVANISHVILI, S.; DEEVI, S.C; NARITA, T.; Cyclic oxidation behaviour of Fe-40Al sheet. **Intermetallics**, 12, p. 451-458, 2004.

LEE, W.W.; LEE, D.B.; KIM, M.H.; Ur, S.C; High temperature oxidation of an oxide-dispersion strengthened NiAl. **Intermetallics**, 7, p. 1361-1366, 1999.

LIMA, Maria M., **Recobrimento Tribológico para Aplicação em Meios Mecânicos e Quimicamente Agressivos**. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

LIN, C.Y.; TAI, W.T.; Nano-sized carbon filament formation during metal dusting of stainless steel. **Materials chemistry and physics** 82, p. 929-936, 2003.

LU, Y.; CHEN, W.; EADIE, R. Evaluation of high temperature corrosion resistance of Ni₃Al(Mo) alloy. **Intermetallic** 12, p. 1299-1304, 2004.

McKIMPSON, Marvin. **High performance oxide-dispersion-strengthened tubes for production of Ethylene and other industrial chemicals**. Houghton. Michigan Technological University, jun., 2003.

MIURA, K. et al. Analysis of gasification reaction of coke formed using a miniature tubing-bomb reactor and a pressurized drop tube furnace at high pressure and high temperature. **Chemical Engineering Science** 59, p. 5261-5268, 2004.

MOREIRA, M.F.; SILVEIRA, T.S.; ALMEIDA, L.H.; FERREIRA, L.A.; Carburação de ligas resistentes ao calor em atmosfera composta por hidrogênio e metano. In. COTEQ, 6, 2002. **Anais....** Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Salvador, 2002.

MÜLLER-LORENS, E.M.; GRABKE, H.J.; Metal dusting exposures of modified stainless steels. **Materials science forum**.v. 369-372, p.955-962, 2001.

NACE International. **Standard Pack Bed Carburization Method for Evaluation of Ethylene-Cracking Furnace Tubes**. NACE International, Houston, Texas 2003.

NARKIEWICZ, V.; KUCHARIEWICZ, I; PATTEC-JANCZYK, A.; ARABCZYK, W. Studies of the kinetics of methane decomposition on the nanocrystalline iron to carbon decomposition. . **Rev. Adv. Mater. Sci.** 8, p.53-58, 2004 (a).

NARKIEWICZ, V.; KUCHARIEWICZ, I; PATTEC-JANCZYK, A.; ARABCZYK, W. Studies of initial stage of the carburiation of nanocrystalline iron with methane. **Rev. Adv. Mater. Sci.** 8, p.59-65, 2004 (b).

NILSSON, D. **Synthesis and evaluation of TaC: C low-friction coatings**. 49f. Thesis (Doctoral Dissertation from Faculty of Science and Technology). Uppsala, 2004.

NISHIYAMA, Y.; OTSUKA, N.; KUDO, T. Metal dusting behaviour of Cr–Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture. **Corrosion Science** 48, p. 2064-2083, 2006.

OSTWALD, C.; GRABKE, H.J.; Initial oxidation and chromium diffusion. I Effects of surface working on 9-20% Cr steels. **Corrosion Science** 46, p. 113-1127, 2004.

OTAVIANO, M. Marcos. **Estudo fenomenológico da deposição de carbono em ferro esponja produzido a partir de pelotas de minério de ferro**. p.-27-46, Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2003.

PALASANTZAS, G.; KOOLJI, H.J.; DeHOSSON, Th.M.; Carbon induced metal dusting of iron nickel-chromium alloy surfaces: a scanning auger microscopy study. **Applied Surface Science**, 229, p.190-196, 2004.

PIESLAK, R. M.; ABDON, J. A. R.; REBELLO, M. C.; SCHÖN, C. G.; TENÓRIO, J. A. S; Oxidação ao ar a Altas Temperaturas da Liga Fe-30Al-6Cr. In: 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais (ABM), 61, 2006. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006. 1 CD-ROM.

PIPPEL, E.; WOLTERSDORF, J.; GRABKE, H.J. Micoroprocesses of metal dusting on iron-nickel alloys and their dependence on the alloy composition. **Materials and Corrosion**, 54. n.10 p. 747-751, 2003.

PONTE, H. A.; GOMES, D. A.C.T.; KAEFER, L.F.; Análise de descontinuidades em revestimentos de carbonetos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 1, 2001, Natal. **Anais....** Natal, 2001.

PRUCHER, T.R Carburizing P/M parts. **Heat Treating Progress**, p. 23-25, aug./dez. 2001.

REDMOND, T. et al. **Pyrolysis furnaces using different feedstock**. 2000. Disponível em <http://www.westaim.com> e <http://www.suraceengineered.com> Acesso 15/10/2004.

SAHAY, S.S.; MALHOTRA, C.P. Cost model for gás carburizing. **Heat treating Process**. p. 29-32, March, 2002.

SANTOS, R.L.C. **Deposição por plasma de arco transferido com corrente contínua pulsada**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SCHNEIDER, A; ZHANG, B, J. Orientation relationship between a ferritic matrix and k-phase (Fe_3AlC_x) precipitates formed during metal dusting of Fe-15Al. **Intermetallics** 13, p. 1332–1336, 2005.

SCHNEIDER, A. Iron layer formation during cementite decomposition in carburizing atmospheres. *Corrosion Science* 44, p. 2353-2365, 2002.

SCHNEIDER, André; INDEN, Gerhard. Carbon diffusion in cementite (Fe_3C) and Hägg carbide (Fe_5C_2). **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry** 31, p.141–147, 2007.

SCHNEIDER, André; INDEN, Gerhard. Carbon diffusion in cementite (Fe_3C) and Hägg carbide (Fe_5C_2), **Calphad** v. 31, Issue 1, p. 141-147, 2007.

SHEKHAWAT, Vivek; FOLEY, Robert. Modeling Effects of Alloying Elements, Temperature and Atmospheric Conditions on Carburizing. Chicago (s.a)

SHUBO, F.; LIMING, S.; QIANGKUN, L.; A study on coke deposition and coking inhibitors during AGO pyrolysis in pulsed micro-reactor system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65, p. 301-312, 2002.

SILVA; I.C.; SILVA; L.L.; SILVA, R.S.; REBELLO, J.M.A.; BRUNO; A.C. Carburization of ethylene pyrolysis tubes determined by magnetic measurements and genetic algorithm. **Scripta Materialia** 56, p. 317–320, 2007.

SILVEIRA, T. Fernando. **Carburização em tubos de aço inoxidável asutenítico da família HP fundidos por centrifugação**. 206f. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVEIRA, T. F. A.; SILVEIRA, T. L.; ALMEIDA, H. A.; MOREIRA, M. F. Microestrutura de tubos de Forno de pirólise desativados após 91.000h de operação - resultados da metalografia Ótica. In: COTEQ, 6, 2002. **Anais....** Salvador: Agosto, 13p. 2002. Disponível em: <URL <http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE253.PDF>>. Acesso 31/07/2007.

SOUZA, J.A. **Simulação numérica e otimização termodinâmica de risers de FCC para a máxima produção de combustíveis**. 191f. Tese (Doutorado em Energia e Ciências Térmicas) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos -PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

STELLITE. <http://www.stellite.com> Acesso: 2003

STEVENS, K.J. et al. Transmission electron microscopy of high pressure metal dusted 316 stainless steel. **Material Science and Engineering A** 385, p. 292-299, 2004.

SUNDELÖF, E. **Modelling of Reative gas transport**. 89 f. 2003, Thesis (Institutionen för numerisk analys och datalogi), Universitet Stockholms, 2003. Disponível em; URL < <http://www.diva-portal.org/kth/abstract.xsql?dbid=1581>>. Acesso de 05/04/2007.

SZAKÁLOS, P.; LUNDBERG, M.; PETTERSSON, R.; Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy. **Corrosion Science** 48, p. 1679-1695, 2006.

SZAKÁLOS, Peter. **Mechanisms of metal dusting**. 88p. Thesis (Doctoral Thesis) - Royal Institute of Technology, Department of Material Science and Engineering Division of Corrosion Science, Stockholm, Sweden, 2004. Disponível em: <URL http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-3722-2__fulltext.pdf />. Acesso em: 01/01/2006.

TOH, C.H.; **Metal dusting on heat-Resistant alloys under thermal cyclic conditions**. 250p. Thesis (Doctor of Philosophy), School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, 2002. Disponível em: <URL <http://www.library.unsw.edu.au/~thesis/adt-NUN/uploads/approved/adt-NUN20030813.111516/public/>>. Acesso em: 01/01/2006.

TOMIHISA; K., KANENO; TAKASUGI Y. T. Phase relation and microstructure in Ni₃Al–Ni₃Ti–Ni₃Nb pseudo-ternary alloy system. **Intermetallics** 10, 247–254, 2002.

VOISEY, K.T. et al. The use of plasma sprayed laser remelted corrosion resistant metallic coatings to inhibit metal dusting. **Materials Science Forum**, v. 461-464, p.553-560, 2004.

VOISEY; K.T. , LIU, Z.; STOTT F.H. Inhibition of metal dusting of Alloy 800H by laser surface melting. **Applied Surface Science** v. 252, Issue 10, 15, p. 3658-3666, 2006.

WANG, Kuo-Liang; CHEN, Fan-Shiong; LEU, Goa-Shee. The aluminizing and Al₂O₃/Si codeposition on AISI HP alloy and the evaluation of their carburizing resistance. **Materials Science and Engineering A357**, p. 27-38, 2003.

WANG, Y. CHEN, W. Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings. **Surface and Coatings Technology** 183, p.18-28, 2004.

YAEDU, Adriano Eidi. **Influência do Substrato na Deposição de Stellite 1 Com Plasma de Arco Transferido**. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

YAMADA, S. HAMADA, T.; SABURI, T.; KAWAMURA, Y.; FeCrNiAl alloy intended for using as blade material fabricated by rapid solidification method. **Journal of Materials Science**, v. 35, February, p. 627-631, 2000. Disponível em: URL <<http://www.ingentaconnect.com/content/klu/jmsc/2000/00000035/00000003/00255068>>. Acesso: 01/01/2006.

YIN, Huanying. **Metal dusting of iron and low alloy steel**. Thesis (Master of Engineering). University of New South Wales, 2006.

YIN, R.C. Carburization performance of Incoloy 800HT in CH₄/H₂ gas mixtures. **Materials Science and Engineering A**, 380 p.281–289, 2004.

YIN, Ruchuan. Carburization of 310 stainless steel exposed at 800–1100 °C in 2%CH₄/H₂ gas mixture. **Corrosion Science** 47, p. 1896 –1910, 2005 (a).

YIN, Ruchuan. Cyclic and isothermal exposures of 310SS to 10%CH₄/H₂ carburizing gas mixture at high temperatures. **Materials Science and Engineering A** 391 19–28, 2005 (b).

ZHANG, J.; SCHNEIDER, A; INDEN, G.; Characterization of the coke formed during metal dusting of iron in CO–H₂–H₂O gas mixtures. **Corrosion Science** 45, p.1329–1341, 2003.

ZHANG, J.; SCHNEIDER, A; INDEN, G.; Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron. **Corrosion Science**, n.45, p.281-299, 2003.

ZHANG, Jianqiang; YOUNG, David J. Kinetics and mechanisms of nickel metal dusting I. Kinetics and morphology. **Corrosion Science** v. 49, Issue 3, p. 1496-1512, 2007(a).

ZHANG, Jianqiang; YOUNG, David J. Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels. **Corrosion Science** v. 49, Issue 3, p. 1450-1467, 2007 (b)

DADOS BIBLIOGRÁFICOS DO AUTOR




Feliciano José Ricardo Cangue nasceu aos 15 de outubro de 1965, na cidade de Ukuma, província do Huambo, em Angola; é casado com Adelina Sandra Matias Cangue, pai de Sara Cristina. Graduiu-se em Engenharia Metalúrgica (1999) pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Letras (2007) pela Universidade Federal do Paraná, especialização *lato sensu* em Informática Aplicada (2001) pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET- MG), Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (2002), pela Rede Temática (REDEMAT (Universidade Federal de ouro Preto (UFOP), Universidade de Minas Gerais (UEMG), e Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETC), Doutorado (2007), pela Universidade Federal do Paraná, e residente em Curitiba desde Julho de 2003. E-mail: fcangue@yahoo.com; (<http://www.cangue.blogspot.com>). O tempo se esvaiu e os prazos são implacáveis. Os artigos (e cópia desta Tese) estão disponíveis em URL: <<http://www.demec.ufpr.br/pesquisas/superficie>> e <<http://www.pipe.ufpr.br>>..

LISTA DE PRESENÇA

Universidade Federal do Paraná

Defesa de Tese de Feliciano José Ricardo Cangue intitulada: "Permeabilidade do Carbono em revestimentos reforçados por Intermetálicos".
Curitiba 03 de Setembro de 2007

Lista de presença

Nome	Assinatura
1. R. VICISCO G. ORO	
2. LIDICE M. ORO	
3. ANTONIO Carlos Borges	
4. Clelia Margarida C. B. Gil	
5. Anderson E. M. R. Gil	
6. Cristina Cambatata	
7. Conspácia Rosa P. Gil	
8. Joaquim Gil	
9. Anderson de Oliveira	
10. Daniel dos Santos Vaz	
11. Edson H. TAKANO	
12. FABIANO OSCAR DROZDA	
13. JULIANA MANICA	
14. VERÔNICA ALMEIDA	
15. Jauli G. Bordolin	
16. Jessica Dias Bonzini	
17. CAROLINA MAGIANO	
18. Ana Paula Vaz	
19. Angela Clara C. Oliveira	
20. SARA CRISTINA CANGUE	
21. Sandra Matias Cangue	
22. Ivano G. dos Santos	
23.	
24.	
25.	
26.	
27.	